

Deprotonierung von Carbenium-ionen zu Carbenen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

MANFRED REIFFEN
aus Kassel

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Deprotonierung von Carbenium-ionen zu Carbenen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

MANFRED REIFFEN

aus Kassel

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 21. Januar 1977

Tag der mündlichen Prüfung am: 9. Februar 1977

Berichterstatter: Professor Dr. R. W. Hoffmann

Mitberichterstatter: Professor Dr. H. Perst

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. W. Hoffmann in der Zeit von September 1974 bis Dezember 1976 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg und wurde finanziell vom Land Hessen durch ein Graduiertenstipendium unterstützt.

Herrn Prof. Dr. R. W. Hoffmann möchte ich für die stets wohlwollende Unterstützung und die gewährte Freizügigkeit bei der Ausgestaltung des Themas sehr herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

<u>Theoretischer Teil</u>	Seite
1. Einleitung.....	1
2. Auswahl der geeigneten Basen.....	8
3. Deprotonierung des Dimethylamino-methoxy-carbenium-ions.....	10
3.1. Mit Alkalimetallhydriden.....	10
3.1.1. Ohne Carbenabfänger.....	10
3.1.2. In Gegenwart von Heterocumulenen.....	17
3.2. Bei der Umsetzung von Dimethylformamid-dimethylacetal mit Phenylisothiocyanat.....	18
4. Versuche zur Deprotonierung des Allyloxy-dimethylamino-carbenium-ions.....	27
5. Deprotonierung des Bis(dimethylamino)-carbenium-ions mit Alkalimetallhydriden.....	30
5.1. Ohne Carbenabfänger.....	30
5.2. In Gegenwart von Schwefel bzw. Phenylisothiocyanat.....	33
6. Versuche zur Deprotonierung des Tropylium-ions.....	35
6.1. Mit Alkalimetallhydriden.....	35
6.1.1. Ohne Carbenabfänger.....	35
6.1.2. In Gegenwart von Fumarsäuredimethylester bzw. p-Ethoxyphenylisocyanat.....	42
6.2. Mit sterisch gehinderten Basen.....	42
6.3. Bei der Reaktion zwischen 7-Methoxy-1,3,5-cycloheptatrien und Phenylisocyanat.....	43
7. Versuche zur Deprotonierung des Diphenylcyclopropenylum-ions mit Alkalimetallhydriden.....	45

8.	Versuche zur Deprotonierung des 2,6-Diphenyl-pyrylium-ions mit Alkalimetallhydriden.....	48
9.	Zusammenfassung.....	51

Experimenteller Teil

1.	Vorbemerkungen.....	55
2.	Umsetzung von Dimethylamino-methoxy- carbenium-methylsulfat mit Alkalimetall- hydriden.....	57
2.1.	Mit Natriumhydrid in CH_2Cl_2	57
2.2.	Mit Kaliumhydrid in CH_2Cl_2	57
2.3.	Mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan.....	58
2.4.	Mit Natriumhydrid in CCl_4	59
2.5.	Mit Natriumhydrid in Chlorbenzol.....	60
2.6.	Mit Kaliumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan.....	60
2.7.	Mit Natriumhydrid in Gegenwart von Heterocumulenen.....	60
3.	Umsetzung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2- dimethoxy-ethenium-methylsulfat mit Natriumhydrid.....	63
4.	Umsetzung von Dimethylamino-methoxy- carbenium-fluorosulfat mit Natriumhydrid.....	64
5.	Umsetzung von Dimethylamino-methoxy- carbenium-tetrafluoroborat mit Natrium- hydrid.....	64
6.	Umsetzung von Dimethylamino-methoxy-carbenium hexachloroantimonat mit Alkalimetallhydriden.....	65

6.1.	Mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid in CH_2Cl_2	65
6.2.	Mit Kaliumhydrid in siedendem 1,2- Dimethoxyethan.....	65
7.	Umsetzung von Dimethylformamid-dimethyl- acetal mit Phenylisothiocyanat im offenen System.....	65
8.	Thermische Umwandlung des 5-Dimethylamino- 5-methoxy-1,3-diphenyl-2,4-dithioxo- hydantoins.....	67
9.	Umsetzung von Dimethylformamid-dimethyl- acetal mit Phenylisothiocyanat im geschlossenen System.....	68
10.	Kontrollversuche.....	69
10.1.	Umsetzung von α -Methylthio- α -phenylimino- N,N-dimethylacetamid mit Methanol im geschlossenen System.....	69
10.2.	Umsetzung von Phenylimino-monothio- kohlen säure-dimethylester mit Dimethyl- formamid im offenen System.....	69
10.3.	Thermische Stabilität von α -Methylthio- α -phenylimino-N,N-dimethylacetamid.....	70
11.	Bestimmung des Umsatzes bei der Reaktion von Dimethylformamid-dimethylacetal mit Phenylisocyanat.....	70
12.	Reaktion von Dimethylformamid-dimethyl- acetal mit Schwefel.....	70
13.	Geschwindigkeit der Reaktion von Phenyl- isothiocyanat mit Methanol.....	71

14.	Konkurrenz von Schwefel und Phenylisothiocyanat um Dimethylformamid-dimethylacetal.....	71
15.	Umsetzung von 3-Buten-1- α y-dimethylamino-carbenium-hexachloroantimonat mit Natriumhydrid.....	71
16.	Umsetzung von Bis(dimethylamino)methoxycarbenium-methylsulfat mit Alkalimetallhydriden.....	72
16.1.	Mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid in CH_2Cl_2 ..	72
16.2.	Mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan..	72
16.3.	Mit Natriumhydrid in Gegenwart von Schwefel.....	73
16.4.	Mit Natriumhydrid in Gegenwart von Phenylisothiocyanat.....	73
17.	Kontrollversuche.....	74
17.1.	Umsetzung von Tris(dimethylamino)methan mit Natriumhydrid.....	74
17.2.	Umsetzung von Bis(dimethylamino)methan mit Schwefel.....	74
18.	Umsetzung von Tropylium-tetrafluoroborat mit Alkalimetallhydriden.....	74
18.1.	Mit Natriumhydrid in THF.....	74
18.2.	Mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan..	75
18.3.	Mit Kaliumhydrid in THF.....	75
18.4.	Mit Kaliumhydrid in THF/DMF.....	76
18.5.	Mit Kaliumhydrid in Gegenwart von Fumarsäuredimethylester.....	76
18.6.	Mit Kaliumhydrid in Gegenwart von p-Ethoxyphenylisocyanat.....	77
19.	Umsetzung von Tropylium-bromid mit Kaliumhydrid.....	77

20.	Umsetzung von Tropylium-hexachloro- antimonat mit Kaliumhydrid.....	77
21.	Umsetzung von Tropylium-tetrafluoroborat mit sterisch gehinderten Basen.....	78
21.1.	Mit Lithium-2,2,6,6-tetramethyl- piperidid.....	78
21.2.	Mit Lithium-dicyclohexylamid.....	78
21.3.	Mit Kalium-tert.-butylat in Kronenether.....	78
21.4.	Mit tert.-Butyllithium.....	79
22.	Umsetzung von 7-Methoxy-1,3,5- cycloheptatrien mit Phenylisocyanat.....	79
23.	Umsetzung von N-(1,3,5-Cyclohepta- trienyl-7)carbanilsäure-methylester mit Phenylisocyanat.....	80
24.	Umsetzung von Diphenyl-cyclopropenylum- hexafluorophosphat mit Kaliumhydrid.....	80
24.1.	In Gegenwart von p-Tolylisocyanat.....	80
24.2.	In Gegenwart von Phenylisothiocyanat.....	80
25.	Umsetzung von 2,6-Diphenyl-pyrylium- tetrafluoroborat mit Alkalimetall- hydriden.....	80
25.1.	Mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid in CH_2Cl_2	80
25.2.	Mit Natriumhydrid in Chlorbenzol.....	81
25.3.	Mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan.....	81
	Literaturverzeichnis.....	83

THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

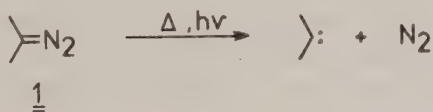
Bereits im vorigen Jahrhundert wurden Carbene als reaktive Zwischenstufen z. B. bei der alkalischen Hydrolyse von Chloroform postuliert ¹⁾.

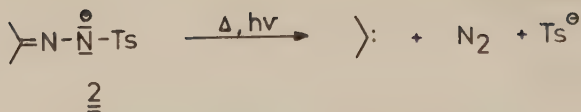
Seit dieser Zeit sind eine Vielzahl von Arbeiten erschienen, die sich einerseits mit mechanistischen Aspekten der Carben-erzeugung und andererseits mit dem präparativen Nutzen solcher Reaktionen befassen.

Gerade in neuerer Zeit ist die Carbenchemie wieder mehr in den Mittelpunkt des Interesses gerückt, nachdem bekannt wurde, daß Carbene bei einigen biologischen Vorgängen ²⁾ sowie der Olefinmethathese ³⁾ als entscheidende Zwischenstufen anzusprechen sind.

Zur Darstellung von Carbenen sind inzwischen vielfältige Methoden entwickelt worden, von denen im folgenden die wichtigsten kurz beschrieben seien.

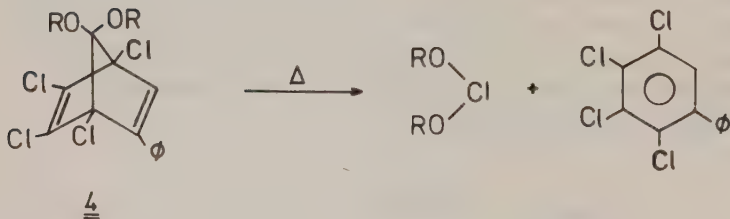
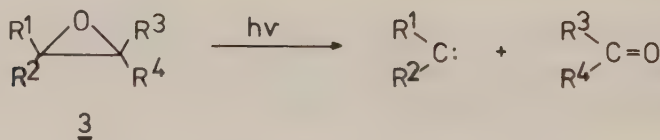
Am weitesten verbreitet ist die thermische bzw. photochemische Zersetzung von Diazoverbindungen, worüber J. Baron et al. ⁴⁾ eine ausführliche Übersicht geben. Hierzu gehören in erster Linie die Zersetzung der Diazoalkane ⁵⁾ 1 sowie die der Alkalimetallsalze von Tosylhydrazonen 2 ⁶⁾. (Bamford-Stevens-Reaktion).



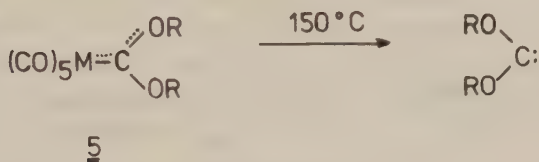


Etwas weniger gebräuchlich als Carbenvorstufen sind Azinmonoxide ⁷⁾, 3H-Pyrazole ⁸⁾ sowie Diazirine ⁹⁾.

Einen ebenfalls sehr breiten Zugang zu Carbenen bietet das Prinzip der Cycloeliminierung, wie es zuerst von Huisgen ¹⁰⁾ beschrieben worden ist. Für solche zum Teil photochemisch wie thermisch ablaufende Reaktionen eignen sich dreigliedrige Heterocyclen ^{11,12)} wie Oxirane 3, Aziridine, Thiirane, Oxaziridine, Diazirine sowie Cyclopropan-Derivate, 1,3-Dioxolane und Norbornadienketale 4 ¹²⁾.



Insbesondere durch die grundlegenden Arbeiten von E. O. Fischer ^{14,15)} eröffnet sich in der thermischen Zersetzung von Übergangsmetall-Carben-Komplexen 5 ein prinzipiell neuer Zugang zu Carbenen.



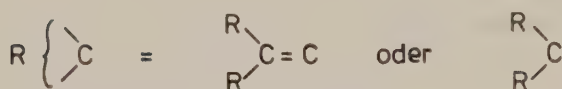
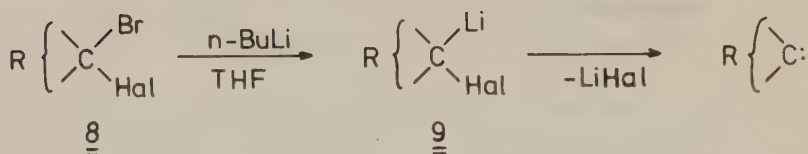
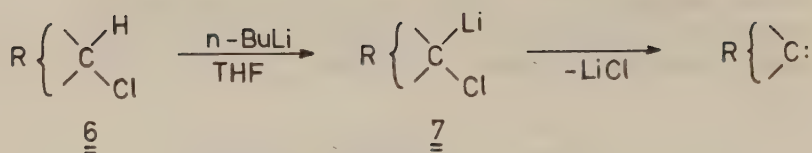
M = Cr, W, Mo

R = Alkyl, Phenyl

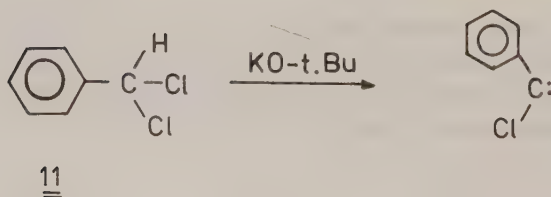
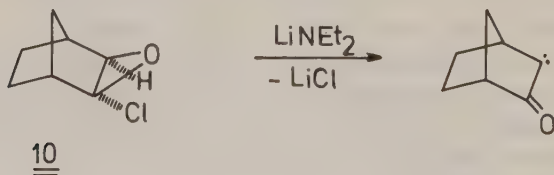
Auf Grund der rasch anwachsenden Zahl neu synthetisierter Carben-Komplexe dürfte diese Methode in Zukunft große Bedeutung erlangen.

Alle bis hierher beschriebenen Methoden weisen insofern eine Gemeinsamkeit auf, als das Carben aus der Vorstufe entweder thermisch oder photochemisch freigesetzt wird. Darüber hinaus können Carbene auch nach dem Prinzip der baseninduzierten α -Eliminierung ¹⁶⁾ erzeugt werden, wobei sich Methoden dieser Art auf Substrate beschränken, die entweder keine oder nur schwer abspaltbare β -H-Atome besitzen.

Den breitesten Raum nehmen hierbei die α -Eliminierungen an Halogenverbindungen des Typs 6 oder 8 ein, die bereits bei Temperaturen $< -50^\circ\text{C}$ mit n-Butyllithium über die z.T. isolierbaren Carbenoide 7 bzw. 9 ablaufen ¹⁷⁾.



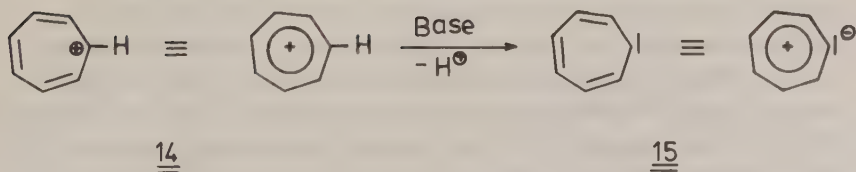
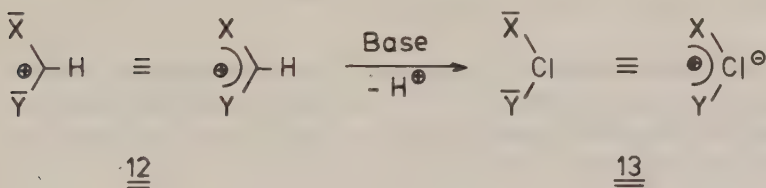
Es sind auch Beispiele bekannt, in denen Carbamate ¹⁸⁾, Triflate ¹⁹⁾, α -Chlorepoxyde ²⁰⁾, Haloforme ²¹⁾, Benzalchloride 11 ²²⁾ und Chlormethylthioether ²³⁾ mit Basen wie Kalium-tert.-butylat oder Lithium-diethylamid in die entsprechenden Carbene überführt werden.

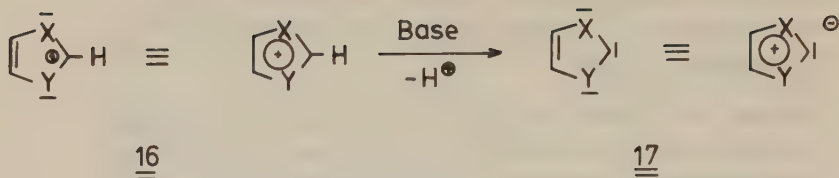


Alle diese Reaktionen verlaufen über carbanionische Zwischenstufen ¹⁸⁾, gefolgt von der Abspaltung einer nucleofugen Gruppe.

Daneben ist jedoch auch eine α -Eliminierung mit umgekehrter Reihenfolge der Schritte denkbar. In solchen Fällen wird das Nucleofug zuerst abgespalten, gefolgt von einer Eliminierung des Protons. Dieser Reaktionstyp liegt vor, wenn stabile Carbenium-ionen mit Basen deprotoniert werden.

Die Stabilisierung eines Carbenium-ions wird dadurch erreicht, daß das unbesetzte p-Orbital am Kohlenstoff mit den freien Elektronenpaaren α -ständiger Heteroatome (wie in 12) in Wechselwirkung tritt ²⁴⁾ oder in ein cyclisch konjugiertes System mit $(4n + 2)\pi$ -Elektronen (wie in 14) einbezogen wird ²⁵⁾. Bei Carbenium-ionen des Typs 16 sind beide Effekte vereinigt.





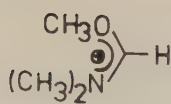
X, Y = O, N, S

Auch in den entsprechenden Carbenen 13, 15 und 17 wird auf diese Weise die Elektronendichte im unbesetzten p-Orbital so stark erhöht, daß sie gegenüber Doppelbindungssystemen ausgeprägte nucleophile Eigenschaften aufweisen ²⁶⁻²⁹).

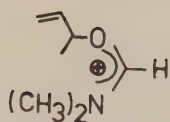
Die Deprotonierung von Carbenium-Ionen wurde als Methode zur Carbenerzeugung insbesondere durch die Arbeiten von R. A. Olofson und H.-W. Wanzlick ^{35,36}) begründet.

In den darauffolgenden Jahren ist dieser Zugangsweg durch zahlreiche neue Arbeiten ³⁷⁻⁵³) erheblich erweitert worden, wobei die Deprotonierung jedoch nur bei Carbenium-Ionen des Typs 12 und 16 erfolgreich war.

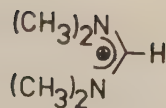
Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch weitere Deprotonierungsversuche die Grenzen dieser Methode zur Carbenerzeugung aufzuzeigen. Als mögliche Carben-Vorstufen sollten dabei das Dimethylamino-methoxy-carbenium-ion 18, das Allyloxy-dimethylamino-carbenium-ion (19), das Bis(dimethylamino)-carbenium-ion 20, das Diphenyl-cyclopropenylum-ion 21, das 2,6-Diphenyl-pyrylium-ion 22 sowie das Tropylium-ion 14 untersucht werden.



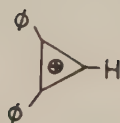
18



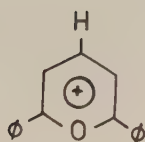
19



20



21

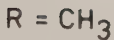
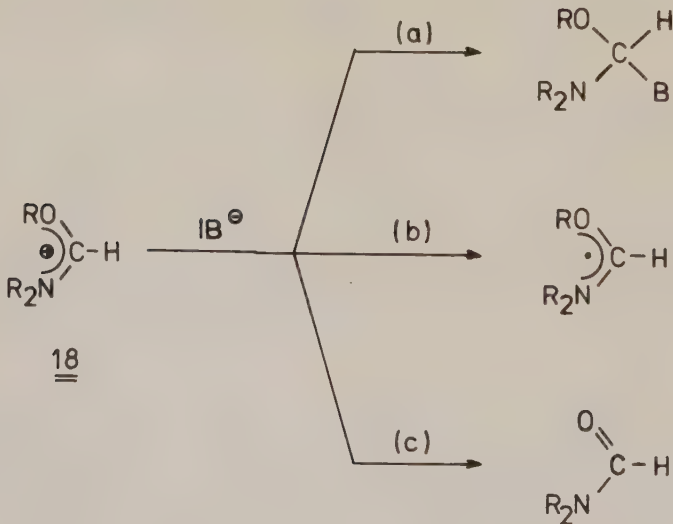


22

2. Auswahl der geeigneten Basen

Da Carbenium-ionen mit basischen Agentien neben der Deprotonierung noch weitere Reaktionen eingehen können, ist die Auswahl der geeigneten Base für einen möglichst einheitlichen Reaktionsablauf von entscheidender Bedeutung.

Am Dimethylamino-methoxy-carbenium-ion 18 wäre z. B. eine Addition der Base (a), eine Reduktion des Carbenium-ions zum Radikal (b) oder eine nucleophile Substitution an der Methoxylgruppe denkbar (c).



Weiterhin ist zu beachten, daß die Base nicht mit dem Lösungsmittel, einem evtl. zugesetzten Carbenabfänger oder mit dem Anion des Ausgangsmaterials reagiert.

Daher stellt sich das Problem, ein Agens zu finden, welches größtmögliche Basizität aufweist ⁵⁴⁾ bei gleichzeitig geringer Nucleophilie und Reduktionskraft.

Vor allem in den letzten Jahren sind eine Reihe neuartiger stark basischer Systeme wie Natriumamid/Natrium-tert.-butylat ⁵⁵⁾, Kalium-2-amino-ethylamid ⁵⁶⁾, Kalium-3-amino-propylamid ⁵⁷⁾ sowie Kaliumfluorid in Kronenether ⁵⁸⁾ entwickelt worden, die jedoch wegen ihrer erwartungsgemäß hohen Nucleophilie auf das vorliegende Problem nicht angewendet werden können.

Besser geeignet wären sterisch gehinderte Basen wie Lithium-diisopropylamid, Lithium-dicyclohexylamid und besonders Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid, die jedoch in aprotischen Lösungsmitteln teilweise reduzierende Eigenschaften besitzen ⁵⁹⁾. Daneben könnten Kalium-tert.-butylat ⁶⁰⁾, Kalium-tert.-butylat in Kronenether ⁶¹⁾, Kalium-tricyclohexylmethylat ⁶²⁾, Kalium-bis(trimethylsilyl)amid ⁶³⁾, Lithium-1,1-bis(trimethylsilyl)-3-methyl-butylat ⁶⁴⁾, tert.-Butyllithium sowie Alkalimetallhydride verwendet werden.

Letztere besitzen gegenüber den zuvor genannten Basen den wesentlichen Vorteil, daß bei einer Deprotonierung Wasserstoff entweicht, wodurch die Carbenbildung irreversibel wird..

Wir verwendeten daher vorwiegend Natriumhydrid, womit bereits einige Carbenium-ionen erfolgreich deprotoniert werden konnten ^{44,65)}. Als noch stärker basisch sollte sich Kaliumhydrid erweisen ⁶⁶⁾.

3. Deprotonierung des Dimethylamino-methoxy-carbenium-ions 18

3.1. Mit Alkalimetallhydriden

K. Steinbach ⁶⁵⁾ erhielt bei der Umsetzung des Carbenium-ions 18a mit Natriumhydrid in Gegenwart von N-Acyliminen des Hexafluoracetons Oxazolinderivate, die seinerzeit als Folgeprodukte eines intermediär auftretenden Dimethylamino-methoxy-carbens (23) gewertet wurden. Die Ausbeuten waren dabei erstaunlich hoch (> 60 %), was auf einen sehr einheitlichen Reaktionsverlauf schließen läßt. Dies ist insofern überraschend, wenn man bedenkt, daß 18a als ambidentes Carbox-immonium-ion ^{67,68,69)} - wie zuvor angedeutet - bei der Umsetzung mit Nucleophilen verschiedene Reaktionsrichtungen einschlagen sollte ⁷⁰⁾. Ebenfalls ungeklärt blieb die Tatsache, daß bei analoger Durchführung der Reaktion ohne Abfänger keine Carbenfolgeprodukte isoliert werden konnten ⁷¹⁾.

Aus diesen Gründen erschien uns eine erneute Überprüfung der Reaktion angebracht.

3.1.1. Ohne Carbenabfänger

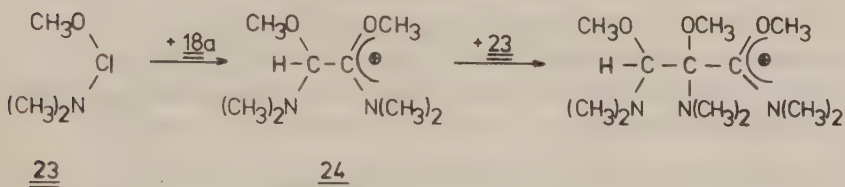
Zunächst wurde Dimethylamino-methoxy-carbenium-methylsulfat (18a) mit Natriumhydrid in Methylenchlorid zur Reaktion gebracht.

Im Falle einer erfolgreichen Deprotonierung sollte das dabei entstehende Dimethylamino-methoxy-carben (23) zum elektronenreichen Olefin 26 dimerisieren ^{34,44,53)}, welches möglicherweise als Gemisch der cis/trans-Isomeren anfällt.

Als einziges definierbares Produkt konnte jedoch nur Dimethylformamid (27) in 30 % Ausbeute isoliert werden. Daneben erhielt man etwa die gleiche Menge einer farblosen, hochviskosen Masse, deren Struktur nicht eindeutig aufgeklärt wurde. Die Substanz besitzt ein Molgewicht > 500 und

enthält sowohl Dimethylamino- als auch Methoxylgruppen.

Daher liegt die Vermutung nahe, daß sich das Carben 23 auf Grund seiner erwartungsgemäß nucleophilen Eigenschaften ^{26,27)} an unumgesetztes 18a zu 24 addiert. Durch die Anlagerung weiterer Carbeneinheiten können daraus dann längerkettige Produkte entstehen.



Um diese Reaktion zu unterdrücken, wurde das stärker basische Kaliumhydrid eingesetzt, in der Hoffnung, daß eine evtl. Deprotonierung jetzt so rasch abläuft, daß das Carben 23 kein unumgesetztes 18a mehr antrifft. Der beabsichtigte Effekt trat jedoch nicht ein, und es wurden die gleichen Reaktionsprodukte isoliert wie beim ersten Versuch.

Eine weitere Möglichkeit, das Carben 23 von unumgesetzten 18a fernzuhalten, besteht darin, daß man die Reaktion bei erhöhter Temperatur im Vakuum durchführt, wobei 23 als leicht flüchtige Komponente sofort in eine gekühlte Vorlage kondensieren sollte. Auch bei dieser Arbeitsweise bildete sich kein Carbendimeres 26. Neben dem Polymeren entstanden wiederum 27 (38 %) und Dimethylamino-methoxy-methan (28) (7 %).

Die unerwünschte Reaktion zwischen Carben 23 und Carbenium-ion 18a konnte schließlich durch Verwendung von 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel weitgehend verhindert werden, da hierin nur 23 nicht aber 18a löslich ist. Obwohl in diesem

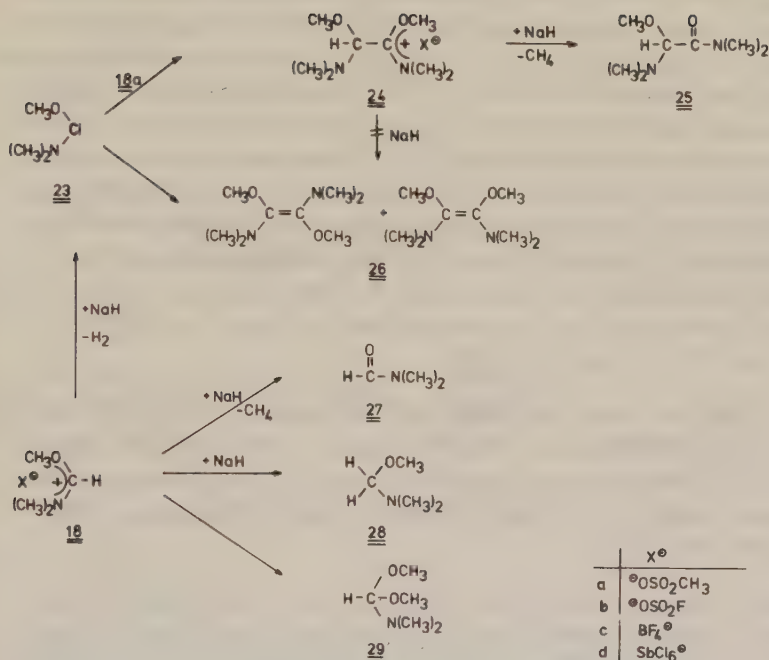
Fälle beide Reaktanden - Carbenium-ion und Natriumhydrid - heterogen vorliegen, verläuft die Reaktion sehr rasch und vollständig.

Dabei wurde das Carbendimere 26 in 10 % Ausbeute erhalten, welches laut ^1H -NMR-Spektrum als 1:2-Gemisch der cis/trans-Isomeren anfällt. Eine Auftrennung gelang durch präparative Gaschromatographie, wobei jedoch keine Zuordnung der Konfiguration getroffen wurde.

Ein Teil des Carbens addierte sich auch unter den hier angewendeten Bedingungen an das Carbenium-ion 18a zu 24, welches anschließend von Natriumhydrid zu Dimethylamino-methoxy-N,N-dimethyl-acetamid (25) (18 %) entmethyliert wurde.

26 entsteht durch Dimerisierung zweier Carbene und nicht (wie bei den analogen Schwefel-substituierten Carbenium-ionen ^{34,44}) durch Deprotonierung von 24. Dies konnte gefolgert werden, nachdem die Behandlung von 24, welches aus 25 mit Dimethylsulfat separat dargestellt werden konnte, mit Natriumhydrid kein 26 ergab. Dieser Befund steht mit den Arbeiten von J. W. Scheeren ⁷²) in Einklang, der die Bildungsweise von Tetrakis-dimethylamino-ethylen untersuchte.

Neben den vom Carben 23 abgeleiteten Reaktionsprodukten 25 und 26 entstanden hauptsächlich Dimethylformamid (27) (10 %), Dimethylamino-methoxy-methan (28) (11 %) und Dimethylformamid-dimethylacetal (29) (20 %). In geringer Menge wurden noch Bis(dimethylamino)methan (5 %) sowie Bis(dimethylamino)-methoxy-methan (3 %) erhalten.



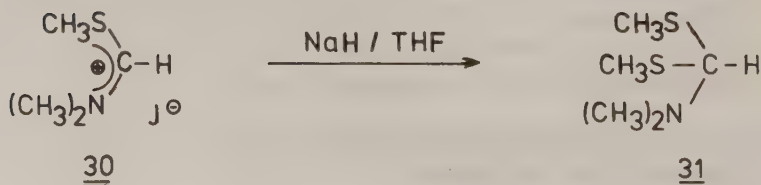
Der verhältnismäßig hohe Anteil an 29 erklärt auch die hohe Oxazolin-Ausbeute, die Steinbach⁶⁵⁾ seinerzeit bei den Abfangversuchen mit N-Acyliminen erhielt. Letztere ergeben nämlich unter den hier angewendeten Reaktionsbedingungen sowohl mit dem Carben 23 als auch mit dem Amidacetal 29 identische Oxazolinderivate, wodurch eine höhere Carbenausbeute vorgetäuscht wurde.

Die Entstehungsweise der Verbindungen 27 - 29 sei im folgenden näher erläutert.

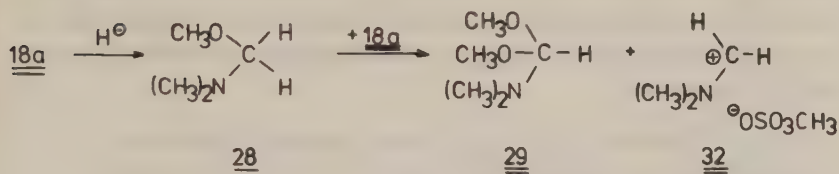
Die Bildung von 27 ist als nucleophile Substitution durch das Hydrid-ion am Kohlenstoffatom der Methoxylgruppe in 18a zu verstehen, was formal einer Entmethylierung gleichkommt. Eine solche Reaktionsweise ist für Alkalimetallhydride äußerst ungewöhnlich und wurde daher bislang nur in wenigen Fällen beobachtet ⁷³⁻⁷⁵⁾. Bedenkt man jedoch, daß Carboxonium-ionen im allgemeinen äußerst wirksame Methylierungsmittel darstellen ^{76,77)}, erscheint die hier beobachtete Reaktion durchaus plausibel. In analoger Weise werden auch andere Nucleophile wie z. B. Carboxylat ⁷⁸⁾, Alkoholat ⁷⁹⁾ oder Chlorid ⁸⁰⁾ von Carbenium-ionen des Typs 18 alkyliert, wobei letztere Reaktion sogar als Synthesemethode zur schonenden Darstellung von Alkylhalogeniden verwendet wird.

28 entsteht durch nucleophile Addition eines Hydrid-ions an den Carbenium-Kohlenstoff in 18a. Diese Reaktionsweise ist seitens komplexer Hydride wie z. B. Natriumborhydrid recht geläufig und wurde auch an anderen Carbenium-ionen beobachtet ^{44,81)}.

Die Bildung von 29 konnte dagegen nicht zweifelsfrei geklärt werden, obwohl dafür analoge Beispiele bekannt sind. So erhielten T. Nakai et al. ⁴⁴⁾ bei der Behandlung von 30 mit Natriumhydrid neben dem Carbendimeren in hoher Ausbeute das zu 29 analoge Bis(methylthio)dimethylamino-methan (31), ohne jedoch einen Mechanismus angeben zu können.



Wir nehmen an, daß die Bildung von 29 durch eine nucleophile Addition des Hydrid-ions an 18a eingeleitet wird. Das so entstandene 28 könnte anschließend eine Methoxylgruppe auf noch unumgesetztes 18a übertragen, wobei das Amidacetal 29 sowie das Immonium-ion 32 entstehen. Obwohl Folgeprodukte von 32 nicht isoliert werden konnten, erscheint diese Betrachtungsweise aus Analogiegründen zur Natriumborhydrid-Reduktion von 18 gerechtfertigt. Auch hierbei spaltet intermediär entstandenes 28 eine Methoxylgruppe ab, die an Stelle von 18 vom ebenfalls elektrophilen Bor übernommen wird ⁸²).



Insgesamt gesehen bietet die Umsetzung von 18a mit Natriumhydrid ein seltenes Beispiel dafür, wie an einem ambidenten Kation mit ein und demselben Nucleophil sowohl Substitution wie Addition als auch Deprotonierung nebeneinander ablaufen ⁸³).

Die Produktverteilung ist dabei kinetisch gelenkt, da jede der Reaktionen unter den hier angewendeten Bedingungen weitgehend irreversibel ist. Durch geringfügige Änderungen am System sollten sich daher die Unterschiede der Aktivierungsenergien so beeinflussen lassen, daß sich das Produktspektrum zu Gunsten der einen oder anderen Komponente verschiebt.

In der Hoffnung, die Carben-Ausbeute nach diesem Prinzip zu erhöhen, wurde die Reaktion von 18a mit Natriumhydrid zunächst bei erhöhter Temperatur sowie mit anderen Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff bzw. Chlorbenzol durchge-

führt. Überraschenderweise konnte aber in keinem der Fälle die Bildung des Carbendimeren 26 nachgewiesen werden. Es entstanden lediglich Gemische aus 25, 27, 28 und 29 in unterschiedlich hohen Anteilen. In Tetra-chlorkohlenstoff findet auf Grund dessen geringer Polarität offensichtlich überhaupt keine Deprotonierung statt, da weder 25 noch 26 gebildet wurden.

Auch bei der Verwendung des stärker basischen Kalium-hydrids (in DME) erfolgte keine Deprotonierung sondern lediglich Entmethylierung zu Dimethylformamid (27).

Da unter Umständen das Anion einen wesentlichen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen ausübt ⁸⁴⁾, wurden neben dem Methylsulfat 18a, das Fluorosulfat 18b, das Tetrafluoro-borat 18c sowie das Hexachloroantimonat 18d mit Natrium-hydrid umgesetzt.

Als einziges Reaktionsprodukt wurde jedesmal Dimethyl-formamid (27) isoliert, wobei 18d erst von Kaliumhydrid in siedendem DME angegriffen wurde.

Der Grund für dieses Verhalten ist offenbar darin zu suchen, daß in den Carbenium-ionen 18b-d die Hetero-atome - im Vergleich zu 18a - einen höheren Anteil der positiven Ladung übernehmen, und daher eher als Immonium- bzw. Oxonium-ionen aufzufassen sind. Dies wiederum hat zur Folge, daß die Aktivierungsenergie der Substitutions-Reaktion relativ zu denen der Addition bzw. Deprotonierung so stark abgesenkt wird, daß die Entmethylierung zu Dimethyl-formamid die Oberhand gewinnt.

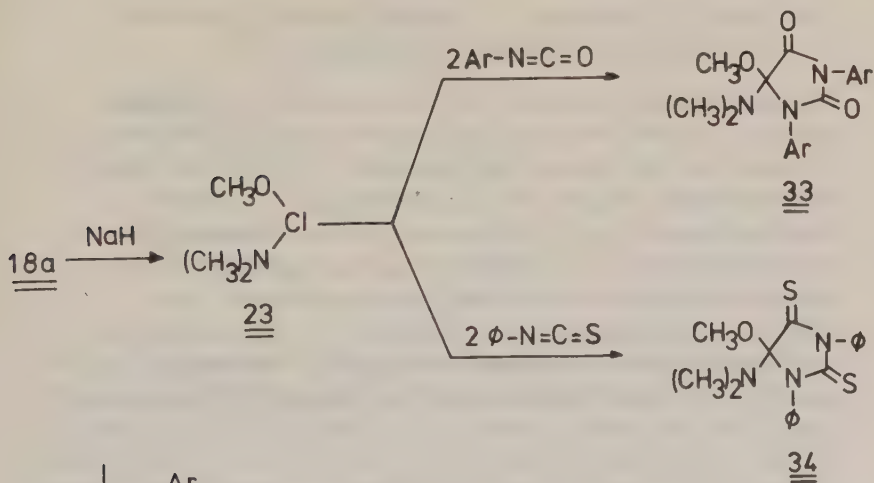
Wie im einzelnen der unterschiedliche Einfluß des Anions auf die Ladungsdichteverteilung in 18 zu erklären ist, bleibt jedoch offen.

Faßt man die zahlreichen Versuchsergebnisse zusammen, so erkennt man, daß eine Deprotonierung des Dimethylamino-methoxy-carbenium-ions 18 zum Dimethylamino-methoxy-carben (23) mit Natriumhydrid zwar möglich ist, jedoch nur dann,

wenn das Methylsulfat 18a eingesetzt und die Reaktion bei Raumtemperatur vorgenommen wird. Anderenfalls tritt Entmethylierung zu Dimethylformamid (27) ein, die zum Teil auch an 18a beobachtet wird. Weitere Nebenreaktionen sind die Addition eines Hydrid-ions zu Dimethylamino-methoxy-methan (28) sowie die Bildung von Dimethylformamid-dimethylacetal (29).

3.1.2. In Gegenwart von Heterocumulenen

Nachdem aus früheren Untersuchungen in unserem Arbeitskreis (26,27,85,86) und von zahlreichen anderen Autoren (52,87-89) bekannt ist, daß sich nucleophile Carbene an Heterocumulene des Typs $\text{Ar-N}=\text{C}=\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$) addieren, sollte geprüft werden, ob auch bei der Deprotonierung des Carbenium-ions 18a in Gegenwart von p-Tolylisocyanat bzw. Phenylisothiocyanat die zu erwartenden Hydantoine 33a bzw. 34 entstehen.



	Ar
a	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -
b	p-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄ -
c	φ-

In der Tat konnten 33a und 34 in 22 bzw. 11 % Ausbeute isoliert werden, was als weiteres Indiz für das intermediäre Auftreten von 22 gewertet werden kann.

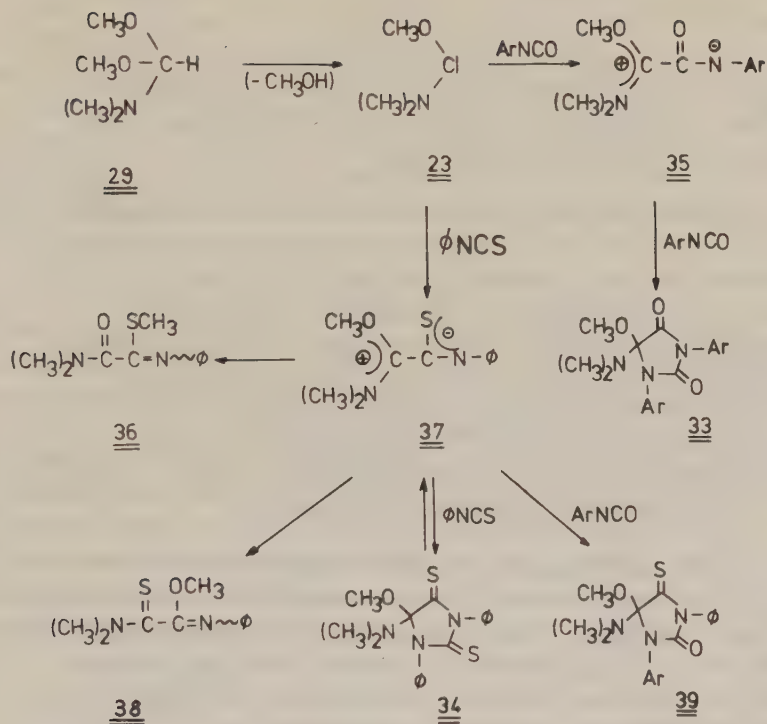
Dabei ist anzumerken, daß die Addition von 23 an Phenylisothiocyanat erst in siedendem THF mit ausreichender Geschwindigkeit ablief und man bei niedrigeren Temperaturen lediglich das Polymerprodukt von Carben 23 an Carbenium-ion 18a erhielt (siehe 3.1.1).

Genau wie beim Arbeiten ohne Carbenabfänger entstanden als Nebenprodukte auch hier sowohl Dimethylformamid (27) (30 bzw. 36 %) als auch Dimethylformamid-dimethylacetal (29) (20 bzw. 22 %) neben geringen Mengen N,N,S-Trimethyl-N'-phenyl-isothioharnstoff (6 %) im Falle von Phenylisothiocyanat als Abfänger.

3.2. Bei der Umsetzung von Dimethylformamid-dimethylacetal (29) mit Phenylisothiocyanat ⁹⁰⁾

Eingehende Untersuchungen der Arbeitsgruppe Bredereck zeigen, daß die Umsetzung von Amidacetalen 29 mit Arylisocyanaten die Hydantoine 33 ergibt ⁹¹⁾, die mit Phenylisothiocyanat dagegen die Verbindung 36 ⁹²⁾. Unsere Untersuchungen über die Umsetzung von Orthoestern mit Arylisocyanaten ^{85,86)} legen nahe, daß auch bei der Reaktion von Amidacetalen mit Heterocumulenen, wie bereits von Bredereck u. a. erwogen ⁹³⁾, das Carben 23 als entscheidende Zwischenstufe auftritt und dabei durch Deprotonierung von intermediär gebildetem 18 freigesetzt wird.

Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, die diese These weiter erhärteten und genaueren Einblick in die bei der Amidacetal/Phenylisothiocyanat-Reaktion ablaufenden Vorgänge ergaben.



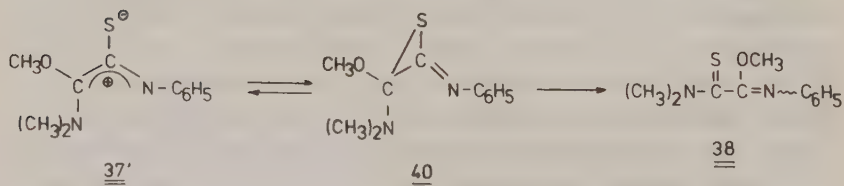
Die Isolierung von 34 bei der Deprotonierung von 18a in Gegenwart von Phenylisothiocyanat regte uns an, die Umsetzung von 29 mit Phenylisothiocyanat erneut zu überprüfen. Nach 18-stdg. Erhitzen von 29 in überschüssigem Phenylisothiocyanat in Benzol auf 80° C unter kontinuierlicher destillativer Entfernung des entstehenden Methanols (= offenes System) war nicht 36 (18 %), sondern das Dithiohydantoin 34 (35 %) Hauptprodukt der Reaktion. Daneben gewann man 4.1 % 38, 2.1 % Dimethylformamid (27) und 2.5 % N,N,S-Trimethyl-N'-phenyl-isothioharnstoff, während 32 %

des Amidacetals unumgesetzt blieben.

36 fiel laut ¹H-NMR-Spektrum als ein 1 : 1.2-Gemisch von Isomeren an, die sich hinsichtlich der Konfiguration an der C=N-Doppelbindung unterscheiden und mit $\Delta G^\ddagger = 16.8$ kcal/Mol ⁹⁴⁾ ineinander umwandeln. Bei 120° C beobachtet man das zeitgemittelte Spektrum mit nur je einem Signal für die CH₃S- und (CH₃)₂N-Gruppe ⁹⁵⁾.

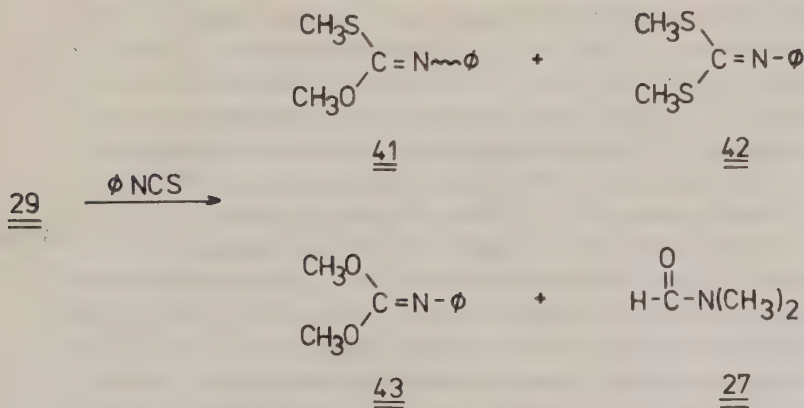
Das Dithiohydantoin 34 entstand in noch höherer Ausbeute (55 %), wenn man durch Zusatz geringer Mengen Dimethylformamid die Reaktionsgeschwindigkeit etwa verdreifachte und so die Erhitzungsdauer verkürzte. In der hohen thermischen Belastung des Reaktionsgutes bei der Aufarbeitung ist auch der Grund dafür zu suchen, daß die Stuttgarter Arbeitsgruppe kein 34, sondern eine entsprechend höhere Ausbeute an 36 erhielt. Dies liegt an der Umkehrbarkeit der Cycloaddition 37 + 34 ⁹⁷⁾, die aus folgenden Experimenten deutlich wird.

Nach Erhitzen von 34 mit p-Ethoxyphenylisocyanat auf 140° C konnte 39b in 86 % Ausbeute erhalten werden. Beim Erhitzen von 34 in Benzol unter Rückfluß bildete sich nach 33 h 62 % 36. Daneben entstanden 15 % 38, während 5 % 34 unverändert blieben. Deswegen ist auch 38 als ein Folgeprodukt des 1,3-Dipols 37 anzusehen.



Die Bildung von 38 hat ihren Ursprung möglicherweise darin, daß der 1,3-Dipol 37 ein hetero-analoges Oxyallyl-System ⁹⁸⁾ ist, das mit dem "Allenoxid" 40 im Gleichgewicht steht ⁹⁹⁾. 40 erleidet dann eine Umlagerung zu 38, die für α -Methoxythiirane bereits früher diskutiert wurde ¹⁰⁰⁾ und generell für Oxirane mit α -ständigen nucleofugen Gruppen typisch ist ¹⁰¹⁾. Die Umlagerung von 37 zu 38 wird von protischen Lösungsmitteln begünstigt: Nach Erhitzen von 34 in Methanol zeigten sich im ¹H-NMR-Spektrum nur die Signale von 38 und keine von 36 ¹⁰²⁾.

Die Stuttgarter Arbeitsgruppe machte weiterhin die überraschende Beobachtung ⁹²⁾, daß aus Dimethylformamid-diethylacetal und Phenylisothiocyanat ohne kontinuierliche Entfernung des gebildeten Ethanolis (geschlossenes System) nicht 36, sondern ein Imino-thiokohlensäure-ester als Hauptprodukt entsteht. Beim Erhitzen von 29 mit Phenylisothiocyanat im geschlossenen System auf 80-90° C ohne Lösungsmittel erhielten wir entsprechend 72 % des Imino-thiokohlensäure-esters 41 neben je 5 % 42 und 43, sowie geringen Mengen an 34. 42 und 43 dürften wohl aus 41 hervorgegangen sein.



Unter der Einwirkung von etwas Zinkchlorid setzten sich 29 und Phenylisothiocyanat in rascher Reaktion quantitativ zu 41 um.

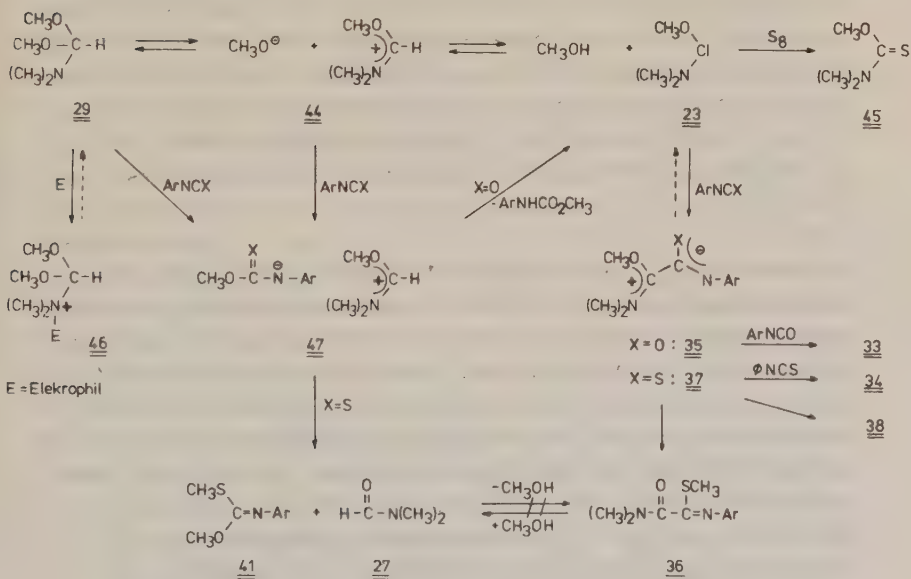
Die unterschiedliche Arbeitsweise - offenes oder geschlossenes System - hat also entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsablauf. Das Produktspektrum ist dabei jeweils kinetisch bedingt, denn 41 und Dimethylformamid (27) wandelten sich im offenen System nicht unter Abspaltung von Methanol in 36 um, und umgekehrt resultierte beim Erhitzen von 36 mit Methanol im geschlossenen System kein 41/27-Gemisch.

Zum Mechanismus:

Bei der Reaktion des Amidacetals 29 mit Isocyanaten dürfte das Carben 23 aus dem Ionenpaar 47 hervorgehen, welches seinerseits durch direkten Angriff des Isocyanats auf 29 gebildet wird ^{85,86}). Die Reaktion läuft bei 80° C in wenigen Minuten ab und wird durch eine Erhöhung der Isocyanat-Konzentration beschleunigt. Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion von 29 mit Phenylisothiocyanat um Größenordnungen langsamer. Zudem wird dabei Methanol als solches frei, so daß hier eine Eigendissoziation des Amidacetals in 23 und Methanol die Reaktion einleiten dürfte. Eine Dissoziation von Amidacetalen zum Ionenpaar 44 ¹⁰³) dokumentiert sich z. B. in einer Kommutierung von 29 mit Trisdialkylaminomethan ¹⁰⁴), oder in einem Alkoxy austausch ¹⁰⁵) an 29. Nach dieser Ionisierung erfolgt eine langsamere intramolekulare Deprotonierung im Ionenpaar 44 - welches formell dem Carbenium-ion 18 mit Methylat als Anion entspricht - zu dem Carben 23, was sich durch einen H/D-Austausch von 29 in CH₃OD nachweisen läßt ^{96,105,106}). Die in Analogie zu der Umsetzung von 18 mit Natriumhydrid ebenfalls zu erwartende Entmethylierung von 44 zu 27 ist erstaunlicherweise nur in sehr geringem Umfang (2 %) zu beobachten. Gegen einen Carbenmechanismus wurde seinerzeit vorgebracht, daß sich 18 nicht von Aminen deprotonieren läßt ¹⁰⁶) und daß eine Dissoziation des Amidacetals zu 44 und damit zu 23 in unpolaren Solvenzien unwahrscheinlich sei ⁹³). Inzwischen wurde jedoch eine Freisetzung von

Amino-alkoxy-carbenen aus Amidacetalen in siedendem Xylol nachgewiesen ¹⁰⁷⁾.

Um zu zeigen, daß sich unter den hier angewandten Bedingungen (Benzol, 80° C) das Gleichgewicht $\underline{29} \rightleftharpoons \underline{44} \rightleftharpoons \underline{23}$ tatsächlich einstellt, wurde $\underline{29}$ in Benzol mit Schwefel erhitzt. Dabei entstand in 72 % Ausbeute der Thiocarbaminsäureester $\underline{45}$, das Abfangprodukt von $\underline{23}$ mit Schwefel ^{108,109)}. Es ist von präparativem Interesse, daß die Reaktion $\underline{29} \rightarrow \underline{45}$ nach Zusatz von Dimethylformamid schon in 2h quantitativ ablief.



Die Einstellung des Gleichgewichts $\underline{29} \rightleftharpoons \underline{44} \rightleftharpoons \underline{23}$ kann durch ein Elektrophil gestört werden, das im Prinzip mit jeder Stufe des Gleichgewichtssystems zu reagieren vermag: Reaktive Elektrophile werden $\underline{29}$ primär am Stickstoff zu $\underline{46}$ angreifen. Beispiele bieten die Umsetzungen von Amidacetalen mit Keten, Benzoylchlorid ⁹³⁾, Benzoylnitren ¹¹¹⁾, Acetanhydrid ¹¹²⁾ und auch die mit p-Nitrophenylisothiocyanat ⁹³⁾. Ebenso läßt sich die Hydrolyse von Amidacetal/Isouthiocyanat-Mischungen zwanglos über $\underline{46}$ deuten ⁹⁶⁾.

Wird der Angriff des Elektrophils am Stickstoff reversibel, so kommt der Angriff am Sauerstoff von $\underline{29}$ zum Zuge, der im Falle eines Heterocumulens zum Ionenpaar $\underline{47}$ führt. Dieses resultiert ebenfalls, wenn aus dem Ionenpaar $\underline{44}$ das Methylation durch das Heterocumulen abgefangen wird. Die beiden Wege von $\underline{29}$ zum Ionenpaar $\underline{47}$ unterscheiden sich lediglich wie S_E1 - und S_E2 -Reaktionen, bezogen auf den Sauerstoff. Die Bildung von $\underline{47}$ dürfte wohl bei der raschen Reaktion von $\underline{29}$ mit Isocyanaten geschwindigkeitsbestimmend sein, vgl. l.c. ⁸⁶⁾.

Im Ionenpaar $\underline{47}$ stehen sich je ein ambidentes Anion und Kation gegenüber. In der Phenylisothiocyanat-Reihe ist das Anion ($X = S$) stark nucleophil, so daß sich $\underline{47}$ unter nucleophiler Substitution zu $\underline{41}$ und Dimethylformamid ($\underline{27}$) stabilisiert. In der Isocyanat-Reihe ist in $\underline{47}$ das Anion ($X = O$) stärker basisch, so daß eine Deprotonierung zu $\underline{23}$ folgt. Ist schließlich das dem Gleichgewichtssystem $\underline{29} \rightleftharpoons \underline{44} \rightleftharpoons \underline{23}$ zuge setzte Elektrophil nur wenig reaktiv, so kann auch die Deprotonierung $\underline{44} \rightarrow \underline{23}$ noch ungestört ablaufen, so daß das Elektrophil erst beim Carben $\underline{23}$ in die Reaktion eingreift. Dieser Fall dürfte bei der Umsetzung von $\underline{29}$ mit Phenylisothiocyanat im offenen System vorliegen, bei der ja Methanol entsteht. Es ist unklar, ob bei dieser im Vergleich zur Isocyanat-Reaktion langsamen Umsetzung von $\underline{29}$ die Reaktion $\underline{23} \rightarrow \underline{37}$ oder die destillative Entfernung des Methanols geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Deutung der Folgereaktionen der 1,3-Dipole $\underline{35}$ und $\underline{37}$ ist jedoch un-

problematisch: Während die Isocyanat-Addition an 35 unter den Reaktionsbedingungen wohl irreversibel ist, ist die Addition 37 $\rightleftharpoons$ 34 bei 80° C umkehrbar, so daß in unpolarem Medium die intramolekulare Substitution zu 36 ¹¹³⁾ zum Zuge kommt. Dabei wird 37 am nucleophileren Schwefel- und nicht am Stickstoff-Atom methyliert ²⁰⁾. Diese Umalkylierung ist irreversibel, weil 36 beim Erhitzen in Phenylisocyanat kein 39c ergab. In polarem Medium dominiert die auf Seite 21 diskutierte Umwandlung 37 $\rightarrow$ 38.

Wie aber wird die Produktlenkung zu Gunsten von 41 einerseits und den Folgeprodukten von 37 andererseits von der An- bzw. Abwesenheit von Methanol bestimmt? Die Lage des Gleichgewichtes 44 $\rightleftharpoons$ 23 und damit die Stationärkonzentration des Carbens 23 hängt von der Methanol-Konzentration ab. In Gegenwart von Methanol (geschlossenes System) sinkt die Carben-Konzentration und damit die Geschwindigkeit der Umsetzung von 23 mit Phenylisothiocyanat so stark ab, daß die sonst langsamere Bildung von 41 über 44 und 47 ¹¹⁴⁾ das Reaktionsgeschehen bestimmt ¹¹⁵⁾. In der Tat verlief die Umsetzung von 29 mit Phenylisothiocyanat zu 41 im geschlossenen System erheblich langsamer als die im offenen System zu 34 und 36. Eine Erhöhung der Phenylisothiocyanat-Konzentration sollte die Nachteile der geringen Carben-Konzentration im geschlossenen System partiell ausgleichen, so daß wiederum 37 und seine Folgeprodukte gebildet werden: Bei einem Versuch, in dem 29 mit einem 30-fachen Überschuß an Phenylisothiocyanat im geschlossenen System umgesetzt wurde, entstand in der Tat 33 % 34, während die Bildung von 41 auf 56 % zurückgedrängt wurde. 10 % 29 blieben nach 18-stdg. Reaktionszeit noch unumgesetzt.

Der hemmende Einfluß des Methanols sollte sich vor allem bei einem schlechten, nicht aber bei einem guten Carbenophil bemerkbar machen. In Übereinstimmung damit unterschied sich die Geschwindigkeit der Umsetzung von 29 mit Schwefel nicht nennenswert, je nachdem ob man unter Rückfluß arbeitete oder das entstehende Methanol kontinuierlich destillativ entfernte.

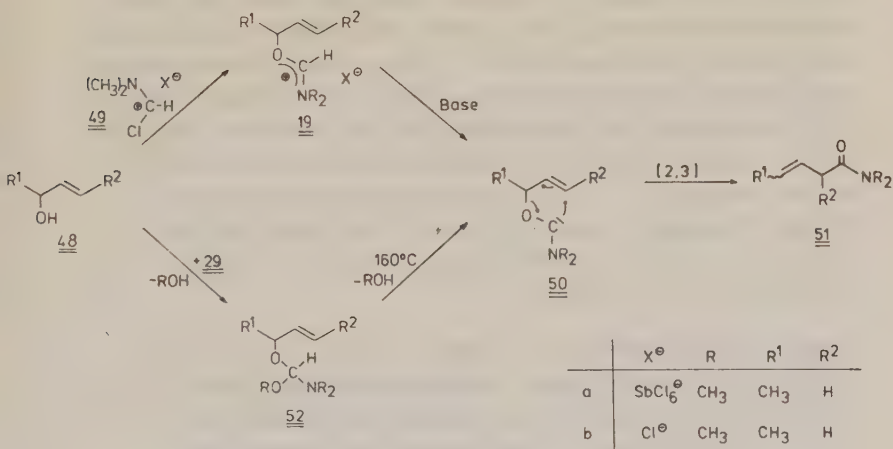
Die Interpretation, daß Schwefel ein besseres Carbenophil als Phenylisothiocyanat ist, wird durch einen Konkurrenzversuch gestützt, wonach aus 29 mit zwei Äquivalenten Schwefel und zehn Äquivalenten Phenylisothiocyanat im geschlossenen System nur 45 (> 90 %), aber kein 41 oder 34 entstanden. Daraus ergibt sich, daß gegenüber dem Carben 23 folgende Reaktivitätsabstufung besteht: Methanol > Schwefel >> Phenylisothiocyanat.

Die hier angestellten Untersuchungen über die Reaktion von Amidacetalen mit Heterocumulenen verschieben das Gewicht der Argumente eindeutig zu Gunsten des früher verworfenen Carben-Mechanismus ⁹³⁾. Die Bildungsweise von 23 läßt sich dabei zwanglos mit einer Deprotonierung des intermediär auftretenden Carbenium-ions 18 durch das im Ionenpaar vorliegende stark basische Anion erklären. Diese Betrachtungen könnten auch für Reaktionen anderer Orthoester-Derivate von Bedeutung sein, so der Umsetzung von Aminalestern ⁹³⁾, Dimethylformamid-thioacetalen 31 ¹¹⁶⁾ oder von Dimethylamino-hexahydro-1,3,5-triazindionen 117 ¹¹⁷⁾ mit Arylisocyanaten.

4. Versuche zur Deprotonierung des Allyloxy-dimethyl-amino-carbenium-ions 19

Das Carbenium-ion 19 ist zwar strukturell eng mit 18 verwandt, doch wäre dessen Deprotonierung vor allem aus synthetisch-präparativer Sicht sehr interessant.

Ausgehend von einem Allylalkohol des Typs 48 kommt man durch Umsetzung mit dem Vilsmeier-Komplex 49a glatt und in hoher Ausbeute zum Carbenium-ion 19 ^{80,118}). Gelingt im nächsten Schritt die Deprotonierung zum Allyloxy-dimethylamino-carben 50, so sollte sich eine rasche [2,3]-sigmatrope Umlagerung zum Carbonsäureamid 51 anschließen, die für diese Carbene typisch ist ^{107,119}).



Eine solche Reaktionsfolge würde die Umwandlung eines Allylalkohols in ein β,γ-ungesättigtes Carbonsäureamid ermöglichen. Dadurch würde unter Umständen bei Terpen-Synthesen ein direkter Zugang zu bestimmten C₅-Bausteinen eröffnet ¹²⁰).

Für eine Umwandlung dieser Art stehen eine Reihe von Verfahren zur Verfügung ^{119,121,122)}, wobei das von Büchi ¹⁰⁷⁾ entwickelte am direktesten ist. Hierbei wird zunächst 48 in 52 überführt, aus welchem durch Eliminierung von Alkohol 50 hervorgeht. Da hierfür Temperaturen von mehr als 150° C erforderlich sind, läuft die anschließende Umlagerung des Carbens 50 zu 51 nicht mehr streng synchron sondern unter Beteiligung radikalischer Zwischenstufen ab. Die Stereospezifität der Reaktion geht dadurch verloren, und im Falle optisch aktiver Ausgangsmaterialien beträgt die optische Reinheit der Produkte maximal 50 %.

Diese Nachteile des Büchi-Verfahrens, die allein in der hohen thermischen Belastung des Reaktionsgutes liegen, sollten sich vermeiden lassen, wenn das Carben 50 durch Deprotonierung von 19 bei tiefen Temperaturen zugänglich ist. Dazu wurde racemisches 3-Buten-1-oxy-dimethylamino-carbenium-hexachloroantimonat (19a) mit Natriumhydrid in Methylenchlorid bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Da nur geringe Umsetzung stattfand, wurde das besser solvatisierende ¹²³⁾ 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel eingesetzt, wobei an Stelle der erhofften Deprotonierung jedoch eine Entalkylierung zu Dimethylformamid (80 %) eintrat.

Diese Reaktionsweise ist insofern nicht überraschend, als auch im Dimethylamino-methoxy-carbenium-hexachloroantimonat (18d) eine nucleophile Substitution durch das Hydrid-ion zu beobachten ist. Durch die allylische Doppelbindung in 19 wird dieser Vorgang zusätzlich begünstigt, so wie auch die Solvolysegeschwindigkeit von Allylverbindungen etwa um den Faktor 10^2 größer ist als die von Alkylverbindungen ¹²⁴⁾. Im vorliegenden Fall drückte sich dies sehr deutlich dadurch aus, daß 19a im Gegensatz zu 18d schon bei Raumtemperatur mit Natriumhydrid reagierte.

Eine Verschiebung des Reaktionsgeschehens zu Gunsten der Deprotonierung durch Verwendung von Cl^- als Anion kann zwar nicht ausgeschlossen werden, doch wurde auf die Synthese des entsprechenden Chlorids 19b verzichtet, da es nur bei sehr tiefen Temperaturen einigermaßen beständig sein dürfte ⁸⁰⁾. Unter solchen Bedingungen erscheint eine Deprotonierung jedoch wenig aussichtsreich.

5. Deprotonierung des Bis(dimethylamino)carbenium-ions 20 mit Alkalimetallhydriden

5.1. Ohne Carbenabfänger

Nachdem wir zeigen konnten, daß das Carbenium-ion 18 gegenüber Natriumhydrid ausgeprägtes ambidentes Verhalten aufweist, wobei Substitution, Addition und Deprotonierung nebeneinander ablaufen, war es von Interesse, auch das Verhalten des Amidinium-ions 20 unter analogen Bedingungen zu studieren.

Auf Grund der besseren Ladungsdelokalisierung in 20 durch zwei Dimethylamino-Gruppen ist im Vergleich zu 18 eine geringere Elektrophilie des Carbenium-Kohlenstoffs zu erwarten. Dadurch verringert sich sowohl die Bereitschaft zur Hydrid-Addition als auch zur Deprotonierung.

Andererseits dürfte jedoch auch eine nucleophile Substitution an der N-Methylgruppe erschwert sein, da sich hierbei im Gegensatz zu 18 keine energiearme C=O-Bindung ausbilden kann.

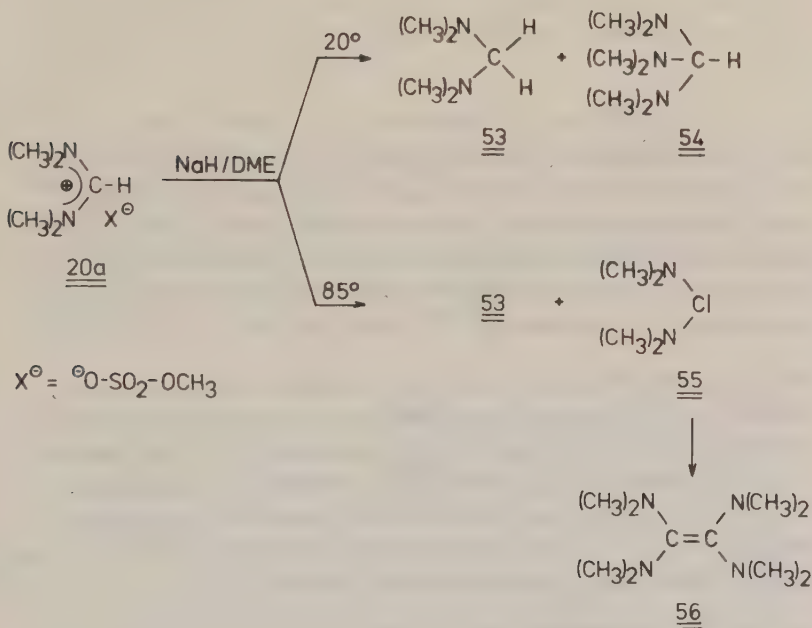
Insgesamt sind damit alle in Frage kommenden Reaktionen erschwert, so daß eine Deprotonierung von 20 unter verschärften Bedingungen durchaus möglich sein sollte.

Versuche in dieser Richtung wurden bereits mehrfach unternommen, so z. B. die Umsetzung von 20 mit sterisch gehinderten Grignard-Verbindungen sowie Methyllithium⁴⁶⁾. In keinem Fall wurden jedoch die Folgeprodukte des Bis(dimethylamino)carbena (55) in nennenswerten Ausbeuten erhalten.

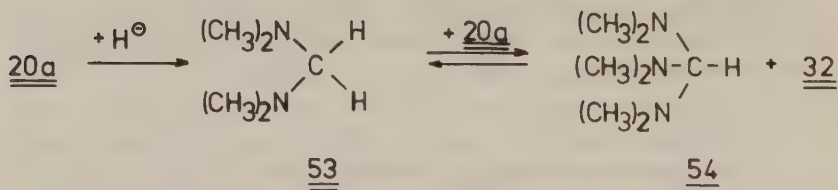
Die verglichen mit 18a verminderte Reaktivität kam auch bei unseren Deprotonierungsversuchen mit Alkalimetallhydriden deutlich zum Ausdruck. Dabei stellte sich nämlich heraus, daß 20a in Methylenchlorid weder von Natrium- noch von Kaliumhydrid angegriffen wurde.

Erst die Erhöhung der Reaktivität durch Verwendung von 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel führte zu einer Umsetzung. In Analogie zu der Reaktionsweise von 18a (vgl. 3.1.1) bzw. 30⁴⁴⁾ bildete sich dabei ein Gemisch aus Bis(dimethylamino)methan (53) (23 %) und Tris(dimethylamino)methan (54) (40 %) neben geringen Mengen Dimethylformamid.

Im Gegensatz dazu war bei Reaktionsführung unter Rückfluß 53 das Hauptprodukt (74 %), während das erwartete Carbendimere 56 auch unter diesen verschärften Bedingungen nur zu einem geringen Anteil (5 %) entstand.



Die vorliegenden Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß der Reaktionsablauf hier im wesentlichen durch die Addition des Hydrid-ions an 20a bestimmt wird. Dabei entsteht zunächst 53, welches bei Raumtemperatur unter Anlagerung an noch unumgesetztes 20a zum Aminoal 54 weiterreagiert, so wie wir es auch bei der Bildung von 29 aus 18a formuliert haben.



Die bei erhöhter Temperatur überwiegende Bildung von 53 kann damit erklärt werden, daß die Folgereaktion zu 54 unter diesen Bedingungen entweder reversibel ist oder im Vergleich zur Hydrid-Addition sehr langsam abläuft. Eine analoge Reaktionsweise wurde auch beim Bis(N-methyl-N-phenylamino)carbenium-ion ⁸¹⁾ festgestellt.

Die erhoffte Carbenbildung fand dagegen nur in geringem Ausmaß statt, wie die niedrige Ausbeute an 56 zeigt. Dabei war zunächst noch unklar, ob 55 tatsächlich durch Deprotonierung direkt aus 20a oder durch thermische Zersetzung von 54 hervorgeht, was bei höheren Temperaturen durchaus denkbar wäre ¹²⁵⁾. In einem Kontrollversuch konnte letztere Möglichkeit jedoch ausgeschlossen werden.

Der einheitliche Reaktionsverlauf zu Gunsten der Hydrid-Addition ohne nennenswerte Beteiligung an Deprotonierung macht deutlich, daß das ambidente Verhalten des Amidinium-ions 20a im Vergleich zu 18a weitaus weniger stark ausgeprägt ist.

Dies liegt offenbar daran, daß durch eine Verminderung der Ladungsdichte am Carbenium-Kohlenstoff die für die Deproto-

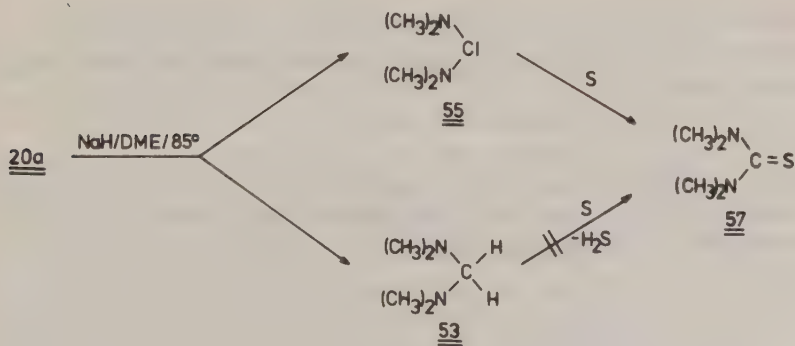
nierung notwendige Aktivierungsenergie so viel stärker angehoben wird als die der Hydrid-Addition, daß im wesentlichen nur letztere Reaktion stattfindet.

Darin zeichnet sich eine Tendenz ab, wonach eine Deprotonierung immer dann gegenüber der unerwünschten Addition bevorzugt sein sollte, wenn eine hohe Ladungsdichte am Carbenium-Kohlenstoff vorliegt.

5.2. In Gegenwart von Schwefel bzw. Phenylisothiocyanat

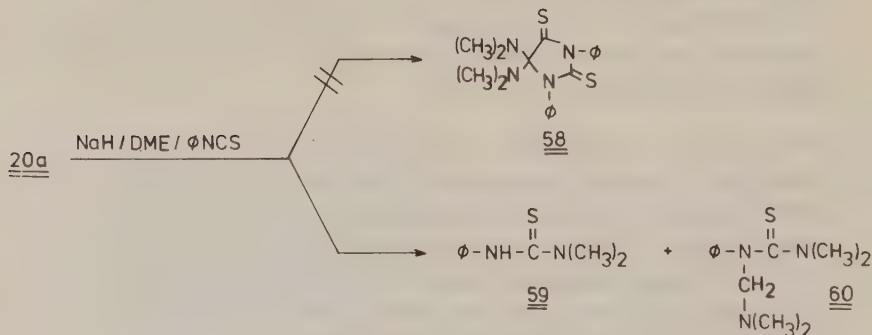
Um das Auftreten des Carbens 55 weiter zu sichern, wurde die Umsetzung von 20a mit Natriumhydrid in siedendem 1,2-Dimethoxyethan in Gegenwart von Schwefel bzw. Phenylisothiocyanat vorgenommen, die beide als wirksame Carben-abfänger gelten (vgl. 3.1.2.).

Im Falle von Schwefel als Abfänger bildete sich das erwartete Carbenfolgeprodukt 57 in der überraschend hohen Ausbeute von 20 %. Dies kann entweder damit erklärt werden, daß in Gegenwart von Schwefel die Deprotonierung gegenüber der Hydrid-Addition begünstigt wird oder daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zunächst gebildetes 53 in 57 übergeht.



Letztere Möglichkeit konnte durch einen Kontrollversuch unter analogen Bedingungen jedoch ausgeschlossen werden.

Um zu zeigen, ob auch in Anwesenheit anderer Abfänger Carbenfolgeprodukte in entsprechend hoher Ausbeute entstehen, wurde die Umsetzung von 20a mit Natriumhydrid in Gegenwart von zwei Äquivalenten Phenylisothiocyanat vorgenommen. An Stelle des erwarteten Dithiohydantoins 58 entstanden dabei jedoch hauptsächlich der Thioharnstoff 59 (45 %) und als weitere Komponente die Verbindung 60 (18 %).



Während das Thioharnstoffderivat 60 als Additionsprodukt von primär entstandenem 53 an Phenylisothiocyanat gewertet werden kann ¹²⁶⁾, und somit kein Carbenfolgeprodukt darstellt, ist die Bildungsweise von 59 unklar.

Damit bleibt offen, ob bei der Umsetzung von 20a mit Natriumhydrid in Gegenwart von Phenylisothiocyanat überhaupt die Carbenzwischenstufe 55 durchlaufen wird.

6. Versuche zur Deprotonierung des Tropylium-ions 14

Nachdem sich in den zuvor beschriebenen Untersuchungen gezeigt hat, daß Alkalimetallhydride in der Lage sind, heteroatomstabilisierte Carbenium-ionen zu deprotonieren, soll im folgenden gezeigt werden, ob sich diese Methode zur Carbenerzeugung auch auf cyclisch konjugierte, aromatische Carbenium-ionen wie 14, 21 oder 22 ausdehnen läßt.

Bislang sind nur wenige Arbeiten bekannt, die die Überführung von Carbenium-ionen dieses Typs in die entsprechenden Carbene zum Ziel hatten. So versuchten S. G. McGeachin ¹²⁷⁾ eine Deprotonierung des Tropylium-ions mit einer Reihe sterisch gehinderter Basen, ohne dabei jedoch irgendwelche Carbenfolgeprodukte zu isolieren. Im Falle des Ferrocenyl-tropylium-ions ist dagegen eine Deprotonierung überraschenderweise schon mit Hünig-Base möglich ¹²⁸⁾, was auf eine durch den Substituenten erhöhte C-H-Acidität zurückgeführt wird ¹²⁹⁾.

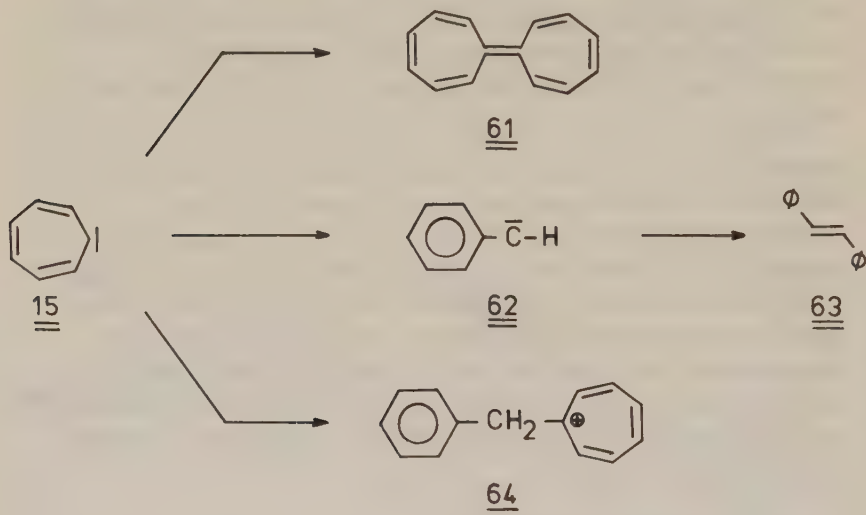
6.1. Mit Alkalimetallhydriden

6.1.1. Ohne Carbenabfänger

Bevor auf die Untersuchungen im einzelnen eingegangen wird, sei zunächst erläutert, welche Folgereaktionen beim Auftreten von freiem Cycloheptatrienyliden (15) zu erwarten sind.

Am nächstliegenden ist eine Dimerisierung von 15 zum Heptafulvalen 61, die auch bei der Freisetzung von 15 aus dem entsprechenden Tosylhydrazon zu beobachten ist ^{130,131)}. Daneben ist eine Valenzisomerisierung zum Benzyliden 62 und dessen nachfolgende Dimerisierung zum Stilben 63 denkbar, wie es von W. M. Jones ^{132,133)} beschrieben wird. Schließlich kann auch eine Addition des Carbens 15 an noch unumgesetztes Tropylium-ion 14

unter Ausbildung des Benzyl-tropylium-ions 64 erfolgen ¹³⁴⁾; eine Reaktionsweise, die auch bei der Deprotonierung von 18a zu beobachten ist (vgl. 3.1.1.).



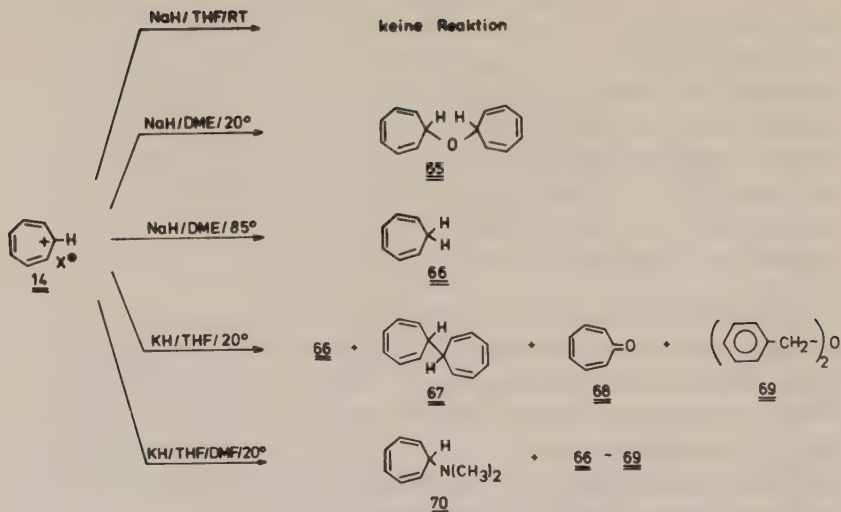
Da alle genannten Produkte (61, 63 und 64) bekannt sind, sollte deren Identifizierung leicht möglich sein.

Zunächst wurde das am leichtesten zugängliche Tropylium-tetrafluoroborat (14a) mit Alkalimetallhydriden umgesetzt.

Da die Einwirkung von Natriumhydrid auf eine Suspension von 14a in Tetrahydrofuran keinerlei Reaktion erkennen ließ, wurde das besser solvatisierende 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel verwendet. Die dabei zu beobachtende Gasentwicklung deutete zwar auf eine Deprotonierung hin, doch konnte als einziges Reaktionsprodukt nur der Ditropyl-ether 65 (68 %) isoliert werden. Führt man die Reaktion statt bei Raumtemperatur in der Siedehitze bei 85° C durch, war nunmehr 1,3,5-Cycloheptatrien (66) (62 %) das über-

wiegende Produkt. Hieraus wird ersichtlich, daß Natriumhydrid nicht in der Lage ist, 14a zu deprotonieren. Wir gingen daher zum stärker basischen Kaliumhydrid ⁶⁶⁾ über und ließen es wie allgemein üblich in Form einer Suspension in Tetrahydrofuran auf 14a einwirken. Auch unter diesen verschärften Bedingungen konnte trotz sorgfältiger Nachsuche keines der erwarteten Carben-Folgeprodukte isoliert werden. Statt dessen bildeten sich wiederum 66 (10 %) sowie Ditropyl 67 (6 %) neben geringfügigen Mengen 2,4,6-Cycloheptatrien-1-on (68) (3 %) und Dibenzylether (69) (2 %), während 60 % des Tropylium-ions 14a unumgesetzt blieben.

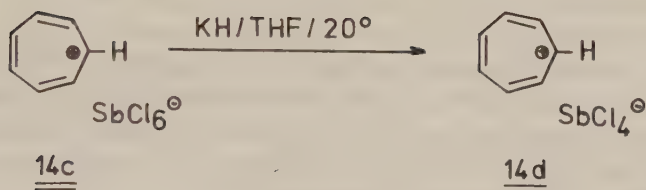
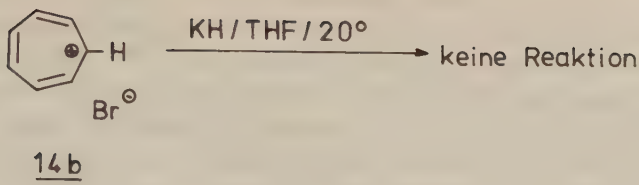
Als mögliche Ursache für diese bemerkenswerte Stabilität von 14a gegenüber Kaliumhydrid erachteten wir die geringe Löslichkeit beider Komponenten in Tetrahydrofuran. Deswegen wurde - unter sonst gleichen Bedingungen - eine Lösung von 14a in Dimethylformamid eingesetzt. Als weiteres Reaktionsprodukt entstand dabei jedoch lediglich 7-Dimethylamino-1,3,5-cycloheptatrien (70) in einer Gesamtausbeute von 37 %.



<u>14</u>	X [•]
a	BF ₄ [•]
b	Br [•]
c	SbCl ₆ [•]
d	SbCl ₄ [•]

Um einen eventuellen Einfluß des Anions auf den Reaktionsablauf zu prüfen, wurden das Bromid 14b sowie das Hexachloroantimonat 14c synthetisiert und in Tetrahydrofuran mit Kaliumhydrid zur Reaktion gebracht.

Im Falle von 14b war dabei keinerlei Umsetzung feststellbar, während in 14c unter diesen Bedingungen das Anion zum Tetrachloroantimonat 14d (61 %) reduziert wurde.



Die Ergebnisse dieser zahlreichen Versuche legen den Schluß nahe, daß Alkalimetallhydride unter den hier angewendeten Bedingungen nicht in der Lage sind, das Tropylium-ion 14 zum Cycloheptatrienyliden (15) zu deprotonieren. Die äußerst geringe Acidität des abzuspaltenden Protons führt vielmehr dazu, daß andere, sonst selten beobachtete Eigenschaften der Alkalimetallhydride das Reaktionsgeschehen bestimmen. In diesem Zusammenhang sind sowohl 66 als auch 67 als unmittelbare Folgeprodukte von 14 anzusprechen, wohingegen die Bildung von 65 und 70 (und wahrscheinlich auch 68 und 69) unter Beteiligung des jeweiligen Lösungsmittels abläuft.

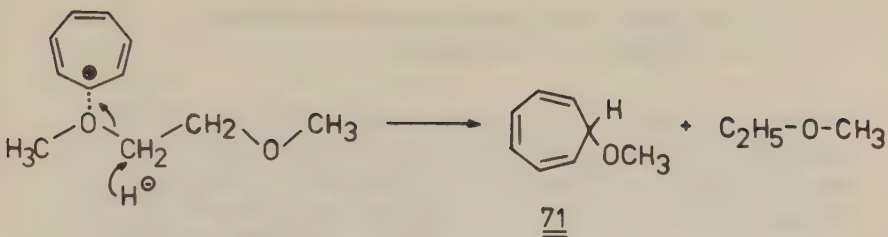
So ist die Bildung des Cycloheptatriens 66 als nucleophile Addition des Kalium- bzw. Natriumhydrids an 14a zu verstehen, die zum Teil auch bei den Carbenium-ionen 18a und 20a zu beobachten ist.

Formal läßt sich dieser Vorgang auch als Reduktion auffassen so wie die analoge Umsetzung von 14 mit komplexen Hydriden ¹³⁵⁾ wie z. B. Natriumborhydrid ¹³⁶⁾. Auch bei der Bildung von 67 erfolgt im ersten Reaktionsschritt eine Reduktion des Tropylium-ions. Kaliumhydrid überträgt dabei ein Elektron auf 14a unter Ausbildung des Tropenyl-Radikals, welches anschließend zu 67 dimerisiert. Von anderen Reduktionsmitteln wie Zink ¹³⁷⁾ oder Kalium/Natrium-Legierung ¹³⁸⁾ ist diese Reaktionsweise seit langem bekannt und wird auf die außerordentlich hohe Stabilität des Tropenyl-Radikals zurückgeführt ^{139,140)}. Weitere Beispiele für solche Ein-Elektronen-Übertragungen sind die Umwandlung von 14 in 67 durch komplexe Kobalt-Cyano-Hydride ¹⁴¹⁾, Vinylverbindungen ¹⁴²⁾ sowie durch Halogenide bei erhöhter Temperatur ¹⁴³⁾.

Die Bildung des Ditropylethers 65 bei der Reaktion von 14a mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan wird vermutlich durch eine Koordination des Tropylium-ions am Ether-Sauerstoff eingeleitet. Auf die gleiche Weise wird auch die kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran durch 14 ausgelöst ¹⁴⁴⁾. Dadurch erlangt der Sauerstoff so starken Oxonium-ion-Charakter ¹⁴⁵⁾, daß unter Einwirkung des Hydrids eine Etherspaltung unter Ausbildung von Methoxycycloheptatrien 71 und Ethylmethylether erfolgt.

71 kann anschließend ebenfalls mit (noch unumgesetztem) 14a koordinieren, wobei durch erneuten Angriff des Hydrids im Sinne einer nucleophilen Substitution der Ditropylether 65 hervorgeht.

Eine Disproportionierung von 65 in Tropon und Cycloheptatrien, die oft schon durch geringe Mengen 14 ausgelöst wird ¹⁴⁶⁾, fand bei dieser Reaktionsfolge erstaunlicherweise nicht statt.



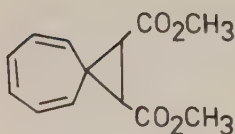
Die Bildung von 70 bei der Umsetzung von 14a mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran/Dimethylformamid ist auf eine teilweise Zersetzung des Dimethylformamids zu Dimethylamid¹⁴⁷⁾ und dessen nachfolgender Addition an 14a zurückzuführen.

Eine abschließende Betrachtung verdeutlicht, daß abgesehen von diesen Nebenreaktionen, die durch Beteiligung des Lösungsmittels hervorgerufen werden, bei der Umsetzung von 14 mit Alkalimetallhydriden im wesentlichen eine Hydrid-Addition sowie eine Ein-Elektronen-Übertragung zum Tropenyl-Radikal erfolgt. Demgegenüber ist die Deprotonierung zum Carben derartig erschwert, daß sie mit diesen Reaktionen nicht konkurriert.

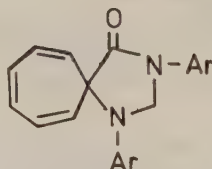
Damit bestätigen diese Untersuchungen den schon bei 20 erkennbaren Trend, wonach eine Ausweitung der Ladungsdelokalisierung die Hydrid-Addition gegenüber der Deprotonierung begünstigt.

6.1.2. In Gegenwart von Fumarsäuredimethylester bzw. p-Ethoxyphenylisocyanat

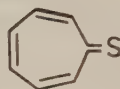
In der Hoffnung, daß sich unter Zusatz wirksamer Carben-abfänger der Reaktionsablauf zwischen 14a und Alkali-metallhydriden zu Gunsten der Deprotonierung verschiebt, führten wir die Umsetzung von 14a mit Kaliumhydrid in Gegenwart überschüssigen Fumarsäuredimethylesters ¹³⁰⁾ sowie p-Ethoxyphenylisocyanats durch. Die erwarteten Abfangprodukte 72 und 73 konnten jedoch nicht nachge-wiesen werden.



72



73



74



Auf eine Verwendung von Schwefel als Abfänger wurde ver-zichtet, da evtl. entstehendes Thiotropon 74 wegen seiner außerordentlich geringen Stabilität ¹⁴⁸⁾ schwierig zu identifizieren sein dürfte.

6.2. Mit sterisch gehinderten Basen

Im Hinblick auf die Vielzahl negativer Versuche drängte sich die Frage auf, ob an Stelle von Alkalimetallhydriden eine Deprotonierung des Tropylium-ions unter Umständen mit anderen Basen ermöglicht werden kann.

Um Additionen an das Tropylium-ion ¹⁴⁹⁾ wie sie seitens der Alkalimetallhydride teilweise beobachtet wurden, möglichst weitgehend zu verhindern, setzten wir sterisch gehinderte

Basen ein wie Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid, Lithium-dicyclohexylamid, Kalium-tert.-butylat/Kronen-ether sowie tert.-Butyllithium.

Obwohl die Umsetzungen mit 14a teilweise über mehrere Stunden in siedendem Tetrahydrofuran vorgenommen wurden, konnten in keinem Fall irgendwelche Folgeprodukte des Carbens 15 nachgewiesen werden.

Überraschenderweise scheint dagegen trotz der sterischen Abschirmung eine Addition der jeweiligen Base an das Tropylium-ion zu erfolgen, was mit den Beobachtungen von S. G. McGeachin ¹²⁷⁾ in Einklang steht.

Diese ursprünglich unerwarteten Reaktionen machen einmal mehr deutlich, wie sehr die Abspaltung eines Protons aus 14 erschwert ist.

6.3. Bei der Reaktion zwischen 7-Methoxy-1,3,5-cycloheptatrien (71) und Phenylisocyanat

In Analogie zur Carbenbildung aus Orthoestern ⁸⁶⁾ bzw. Amidacetalen (vgl. 3.2.) mit Arylisocyanaten sollte sich auch 71 mit Phenylisocyanat zum Ionenpaar 14/75 umsetzen.

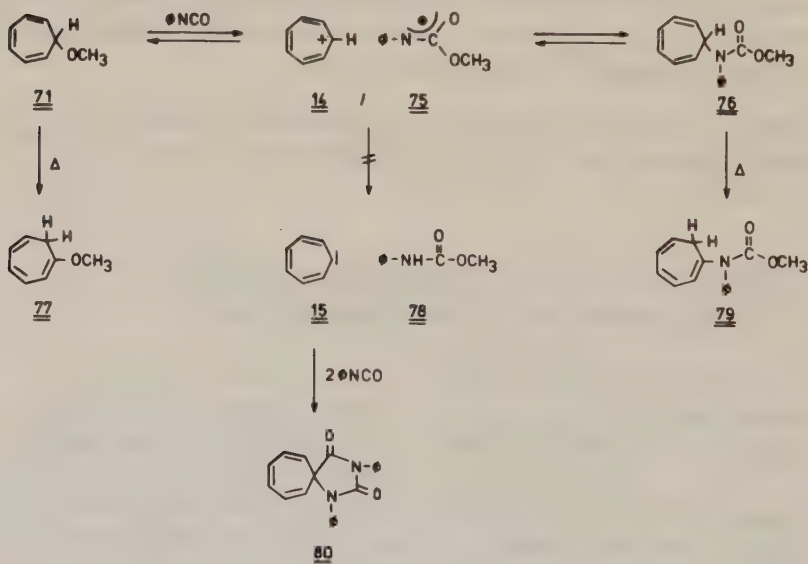
Dieses bietet die Möglichkeit zu einer intramolekularen Deprotonierung, indem das Anion 75 als Base fungiert. Falls dabei das Carben 15 freigesetzt wird, sollte es durch überschüssiges Phenylisocyanat zum Hydantoin 80 abgefangen werden.

Tatsächlich aber lieferte die Reaktion bei 150° C nach längerer Erhitzungsdauer hauptsächlich 1-Methoxy-1,3,5-cycloheptatrien 77, welches durch mehrere aufeinander folgende [1,5]-Wasserstoff-Verschiebungen entsteht ¹⁵⁰⁾.

Um die Ausbildung des Ionenpaares 14/75 zu beschleunigen, wurde die Umsetzung in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid wiederholt. Hierbei erfolgte bereits bei 60° C

quantitativer Umsatz zu N-(1,3,5-Cycloheptatrienyl-7)
carbanilsäure-methylester 76¹⁵¹).

Unter der Annahme, daß die Bildung von 76 reversibel ist, kommt auch dieses als Quelle für 14/75 und damit für 15 in Frage. Beim Erhitzen von 76 in überschüssigem Phenylisocyanat trat jedoch lediglich eine Isomerisierung zu 79 in Folge von [1,5]-Wasserstoff-Verschiebungen ein.



Das Ausbleiben von 78 sowie des Carbenfolgeproduktes 80 zeigt, daß auch die Basizität des Carbanilsäureester-Anions 75 für eine Deprotonierung des Tropylium-Ions zu gering ist. Auch hierin dokumentiert sich die äußerst geringe C-H-Acidität von 14 verglichen mit dem Dimethoxy- bzw. Dimethylamino-methoxy-carbenium-ion 18, die beide durch 75 zu Carbenen deprotoniert werden (73, 77).

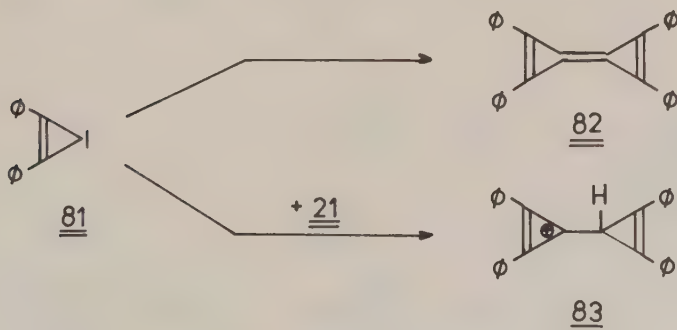
7. Versuche zur Deprotonierung des Diphenyl-cyclopropenylium-ions 21 mit Alkalimetallhydriden

Verglichen mit dem Tropylium-ion weist das Diphenyl-cyclopropenylium-ion 21 auf Grund der geringeren Ringgliederzahl eine weitaus größere Ladungsdichte auf, wenngleich MO-Rechnungen ¹⁵²⁾ und NMR-Messungen ¹⁵³⁾ eine teilweise Delokalisierung der positiven Ladung auch über die Phenylringe erkennen lassen.

Dies sollte sich in einer erhöhten C-H-Acidität ausdrücken und eine Deprotonierung von 21 zum Diphenyl-cyclopropenyliden (81) erleichtern.

Im Hinblick darauf untersuchten bereits W. M. Jones et al. ¹⁸⁾ die Umsetzung von 21a mit Kalium-tert.-butylat, ohne jedoch dabei das Carben 81 zu erhalten.

Falls es dennoch gelingt, 81 aus 21 freizusetzen, kann ersteres entweder zu 82 dimerisieren oder an noch unumgesetztes 21 zu 83 addieren.

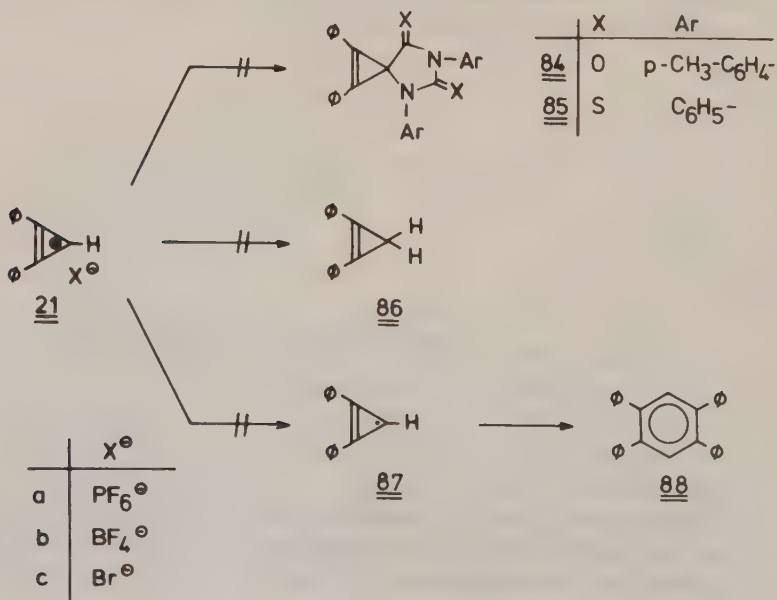


Da das Carben dimere 82 nicht bekannt ist und 83 unter der Einwirkung von Basen polymerisiert ¹⁵⁴⁾, sollte 81 in Form der Abfangprodukte 84 bzw. 85 charakterisiert werden.

Dazu wurde das Hexafluorophosphat 21a mit Kaliumhydrid bei Raumtemperatur in Gegenwart von p-Tolylisocyanat sowie bei 90° C mit Phenylisothiocyanat umgesetzt.

Dabei entstanden weder die Carbenfolgeprodukte 84 und 85 noch das Additionsprodukt 86. Besonders letzteres wäre in Analogie zu den bisher untersuchten Carbenium-
ionen zu erwarten, zumal auch die Umsetzung mit Natrium-
borhydrid ¹⁵⁵⁾ glatt zu 86 führt.

Auch die in Analogie zum Tropylium-ion zu erwartende Ein-
Elektronen-Übertragung unter Ausbildung des Radikals 87
und dessen Folgereaktion zu Tetraphenylbenzol 88 ¹⁵⁴⁾
konnte nicht beobachtet werden. Dieser Befund kann mit
der geringen Stabilität von 87 als Folge dessen Anti-
aromatizität ¹⁵⁶⁾ erklärt werden, die durch polaro-
graphische Untersuchungen ¹⁵⁷⁾ sowie ESR-Messungen ¹⁵⁸⁾
belegt ist.



Die insgesamt gesehen außerordentlich hohe Stabilität von 21a selbst gegenüber Kaliumhydrid bei erhöhter Temperatur ist möglicherweise auf das Hexafluorophosphat-Anion zurückzuführen ⁸⁴⁾. Da das reaktivere Tetrafluoroborat 21b nur sehr schwer zugänglich ist ¹⁵⁹⁾, wäre unter Umständen das Bromid 21c für weitere Studien an diesem System geeignet. Dabei sollte sich herausstellen, ob in 21 Deprotonierung oder Hydrid-Addition bevorzugt sind, wobei ein Vergleich mit der Reaktivität des Tropylium-Ions von besonderem Interesse wäre.

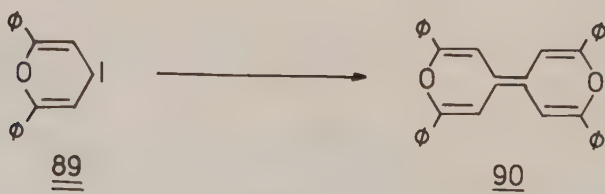
8. Versuche zur Deprotonierung des 2,6-Diphenylpyrylium-ions 22 mit Alkalimetallhydriden

Ebenso wie das Tropylium- und Cyclopropenylion zählt auch das Pyrylium-ion zu den durch cyclische Konjugation stabilisierten Carbenium-ionen ¹⁶⁰⁾.

Andererseits kann man es auch in die Gruppe der heterocyclischen Onium-ionen einbeziehen, welche im Falle von Stickstoff und Schwefel als Heteroatome oft leicht deprotonierbar sind. ⁵¹⁾

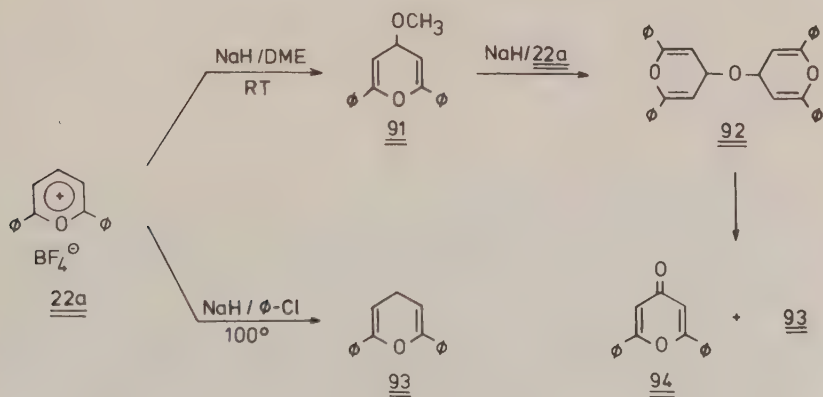
In Pyrylium-ionen ist die positive Ladung außer am Sauerstoff überwiegend an den Kohlenstoffatomen 2,4 und 6 lokalisiert ¹⁶¹⁾, so daß an diesen Zentren im Vergleich zu 14 eine höhere Ladungsdichte vorliegt.

Dadurch sollte eine Deprotonierung begünstigt werden und im Falle von 22 einheitlich das 2,6-Diphenylpyryliden-(4) (89) ergeben. Von diesem ist zu erwarten, daß es spontan zu dem sehr stabilen 2,2',6,6'-Tetraphenyl-bis(4-H-pyran) (90) ¹⁶²⁾ dimerisiert, welches dann leicht nachweisbar wäre. Auf die Anwesenheit von Carbenabfängern konnte daher verzichtet werden.



Unsere Versuche zeigten jedoch, daß auch das Pyrylium-ion gegenüber Alkalimetallhydriden weitgehend stabil ist. So wurde 22a in Methylenchlorid weder von Natrium- noch von Kaliumhydrid angegriffen, und erst die Einwirkung von

Natriumhydrid in Chlorbenzol bei 100° C führte zu einer Umsetzung. Hierbei erfolgte jedoch keine Deprotonierung, sondern eine Hydrid-Addition zu 2,6-Diphenyl-4H-pyran (93), die wir auch beim Tropylium- und Amidinium-ion (14a und 20a) bei höheren Temperaturen beobachteten. Eine derartige Addition in 4-Stellung ist bei 2,6-disubstituierten Pyrylium-ionen aus sterischen Gründen gegenüber einem Angriff in 2-Stellung unter anschließender Ringöffnung ¹⁶⁰⁾ bevorzugt und wird allgemein durch C-H-acide Verbindungen ¹⁶³⁾, Grignard-Reagentien ¹⁶³⁾ und auch Natriumborhydrid ¹⁶⁴⁾ ausgelöst. Auch bei der Reaktion mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan verhielt sich 22a analog zum Tropylium-ion: bei Raumtemperatur bildete sich unter Etherspaltung des 1,2-Dimethoxyethans der Dipyrylether 92, wobei auch das als Zwischenstufe postulierte 2,6-Diphenyl-4-methoxy-4H-pyran (91) (vgl. Mechanismus der Bildung von Ditropylether, S. 40) ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Daneben entstanden noch 2,6-Diphenyl-4H-pyran (93) sowie 2,6-Diphenyl-4-pyron (94), die wohl durch Disproportionierung aus 92 hervorgegangen sind.

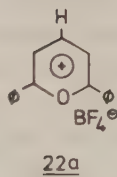
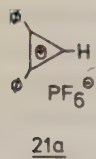
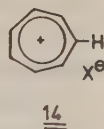
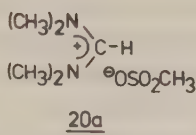
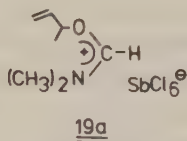
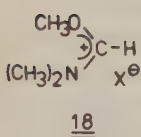


In Anbetracht dieser sowie der beim Cyclopropenylion-
erzielten Ergebnisse, liegt die Vermutung nahe, daß eine
hohe Ladungsdichte am Carbenium-Kohlenstoff allein keine
hinreichende Voraussetzung für eine Deprotonierung schafft¹⁶⁵⁾.
Es ist jedoch denkbar, daß eine Carbenbildung ermöglicht
wird, wenn α -ständige Heteroatome die C-H-Acidität durch
einen -I-Effekt weiter erhöhen und das entstehende Carben
durch einen +M-Effekt stabilisieren.

In dieser Hinsicht wäre es von Interesse, wie sich das
unsubstituierte bzw. ein 2,4-disubstituiertes Pyrylium-
oder ein Aza-cyclopropenylion gegenüber Alkalimetall-
hydriden verhalten.

9. Zusammenfassung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über reaktive Zwischenstufen interessierte die Frage, ob und inwieweit nucleophile Carbene durch Deprotonierung entsprechender Carbeniumionen zugänglich sind. Um die Allgemeingültigkeit dieses Konzepts zu überprüfen, wurden folgende heteroatom- bzw. aromatisch stabilisierte Carbenium-ionen mit starken Basen, vorwiegend Alkalimetallhydriden umgesetzt:



<u>18</u>	X [⊖]	<u>14</u>	X [⊖]
a	[⊖] OSO ₂ CH ₃	a	BF ₄ [⊖]
b	[⊖] OSO ₂ F	b	Br [⊖]
c	BF ₄ [⊖]	c	SbCl ₆ [⊖]
d	SbCl ₆ [⊖]		

Dimethylamino-methoxy-carbenium-methylsulfat (18a) konnte mit Natriumhydrid zum Dimethylamino-methoxy-carben (23) deprotoniert werden. In Abwesenheit von Carbenabfängern erhielt man als Folgeprodukt 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dimethoxy-ethylen (26) sowie Dimethylamino-methoxy-N,N-dimethylacetamid (25). In Gegenwart von p-Tolylisocyanat bzw. Phenylisothiocyanat wurde das Carben 23 zu 5-Dimethylamino-5-methoxy-1,3-di(p-tolyl)hydantoin (33a) bzw. 5-Dimethylamino-5-methoxy-1,3-diphenyl-2,4-dithioxo-hydantoin (34) abgefangen.

Als Nebenreaktionen wurden jedesmal die Entmethylierung zu Dimethylformamid (27), die Hydrid-Addition zu Dimethylamino-methoxy-methan (28) sowie die Bildung von Dimethylformamid-dimethylacetal (29) beobachtet.

Demgegenüber war bei Verwendung anderer Anionen (18b-d) oder Kaliumhydrid als Base Dimethylformamid das einzige Reaktionsprodukt.

3-Buten-1-oxy-dimethylamino-carbenium-hexachloroantimonat (19a) wurde unter der Einwirkung von Alkalimetallhydriden ebenfalls zu Dimethylformamid entalkyliert.

Bis(dimethylamino)carbenium-methylsulfat (20a) reagierte mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan bei Raumtemperatur überwiegend zu Tris(dimethylamino)methan (54) während bei 85°C die Hydrid-Addition zu Bis(dimethylamino)methan (53) überwog. Unter diesen Bedingungen fand in geringem Umfang auch eine Deprotonierung zum Bis(dimethylamino)carben (55) statt, welches in Abwesenheit von Abfängern zu Tetrakis(dimethylamino)ethylen (56) dimerisierte. Mit Schwefel konnte das Carben 55 zu Tetramethyl-thioharnstoff (57) abgefangen werden, während in Gegenwart von Phenylisothiocyanat N,N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff (59) sowie N,N-Dimethyl-N'-(dimethylamino)methyl-N'-phenyl-thioharnstoff (60) gebildet wurden, die beide keine Carbenfolgeprodukte sind.

Tropylium-tetrafluoroborat (14a) wurde durch Alkalimetallhydride nicht deprotoniert. Vielmehr erfolgte Hydrid-Addition zu 1,3,5-Cycloheptatrien (66) sowie eine Elektronen-Übertragung zum Tropenyl-Radikal, welches zu Ditropyl (67) dimerisierte.

Weitere Reaktionsprodukte waren 2,4,6-Cycloheptatrien-1-on (68), Dibenzylether (69), 7-Dimethylamino-1,3,5-cycloheptatrien (70) sowie Ditropylether (65), die unter Beteiligung des jeweiligen Lösungsmittels (THF, DMF sowie DME) entstanden.

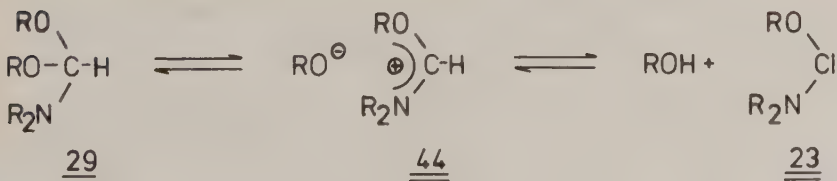
Mit sterisch gehinderten Basen wie Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid, Lithium-dicyclohexylamid, Kalium-tert.-butylat/Kronenether und tert.-Butyllithium erfolgte ebenfalls keine Deprotonierung sondern eine Addition an das Tropylium-ion. Tropylium-bromid (14b) wurde von Alkalimetallhydriden nicht angegriffen, während beim Tropylium-hexachloroantimonat (14c) das Anion von Kaliumhydrid zum Tetrachloroantimonat (14d) reduziert wurde.

Diphenyl-cyclopropenylum-hexafluorophosphat (21a) wurde von Alkalimetallhydriden auch unter verschärften Bedingungen (Kaliumhydrid, 90° C) nicht angegriffen.

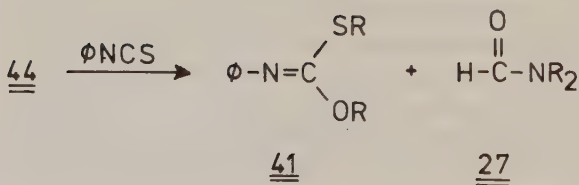
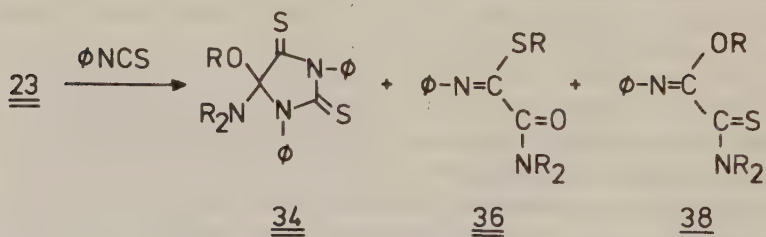
Auch das 2,6-Diphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (22a) konnte mit Alkalimetallhydriden nicht zum 2,6-Diphenyl-pyryliden (89) deprotoniert werden. Ähnlich wie beim Tropylium-ion 14a erfolgte besonders bei erhöhter Temperatur eine Hydrid-Addition zu 2,6-Diphenyl-4H-pyran (93). Bei Verwendung von Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan bildete sich unter Beteiligung des Lösungsmittels Bis(2,2',6,6'-tetraphenyl-4H-pyranyl)ether (92), der teilweise zu 2,6-Diphenyl-4H-pyran (93) und 2,6-Diphenyl-4-pyron (94) disproportionierte.

Die Reaktionsweise von Dimethylformamid-dimethylacetal (29) mit Phenylisothiocyanat konnte durch einen Carben-Mechanismus sinnvoll erklärt werden.

Zunächst erfolgt eine Eigendissoziation zum Ionenpaar 44, aus welchem durch intramolekulare Deprotonierung das Carben 23 hervorgeht. Dabei sind beide Teilschritte der Reaktionsfolge reversibel.



Je nach Reaktionsbedingungen greift das elektrophile Phenylisothiocyanat entweder bei 44 oder bei 23 in das Gleichgewichtssystem ein. So erhielt man bei kontinuierlicher Entfernung des Methanols durch azeotrope Destillation (hohe Carben-Konzentration) ausschließlich die Carbenfolgeprodukte 34, 36 und 38, während beim Arbeiten unter Rückfluß (niedrige Carben-Konzentration) überwiegend die Substanzen 27 und 41 als Folgeprodukte des Ionenpaares 44 entstanden.



EXPERIMENTELLER TEIL

1. Vorbemerkungen

Alle Reaktionen wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff durchgeführt.

Die Alkalimetallhydride (NaH: 80 %-ig im Paraffinöl der Firma Merck, Darmstadt); KH: 50 %-ig im Paraffinöl der Firma Fluka AG, Buchs/Schweiz) wurden unmittelbar vor Verwendung durch zweimaliges Waschen mit jeweils der 10-fachen Gewichtsmenge wasserfreiem n-Hexan vom Paraffinöl befreit und anschließend i. Vak. getrocknet.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid W 200 basisch (Akt. Super I) der Firma Woelm, Eschwege getrocknet.

Für die Säulenchromatographie wurden Kieselgel 60, Korngröße 0.063-0.200 mm (70-230 mesh ASTM) der Firma Merck, Darmstadt sowie neutrales Aluminiumoxid der Firma Woelm, Eschwege verwendet.

Die Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli der Firma W. Büchi, Glasapparatefabrik, Flavil/Schweiz bestimmt und sind unkorrigiert.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer 157 aufgenommen.

Die UV-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer Beckman Acta III aufgenommen.

Die NMR-Spektren wurden mit den Varian Geräten T-60 und CFT-20 aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit den Varian MAT-Geräten CH 7 und 711 aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden mit einem Heraeus Mikro-CHN-Verbrennungsautomat (nach Monar) durchgeführt.

2. Umsetzung von Dimethylamino-methoxy-carbenium-
methylsulfat (18a)¹⁶⁶⁾ mit Alkalimetallhydriden

2.1. Mit Natriumhydrid in CH₂Cl₂

Zu einer Suspension von 3.6 g (0.15 mol) Natriumhydrid in 60 ml CH₂Cl₂ tropfte man bei 20° C im Laufe von 2 h eine Lösung von 19.9 g (0.10 mol) 18a in 20 ml des gleichen Lösungsmittels. Nach weiteren 2 h wurde überschüssiges Natriumhydrid und Natriummethylsulfat unter N₂ abgesaugt und das Filtrat vom CH₂Cl₂ befreit. Bei der anschließenden Destillation erhielt man 2.2 g (30 %) 27 vom Siedepunkt 46° C/14 Torr (Lit.¹⁶⁷⁾ 39.9° C/10 Torr), während im Rückstand 3.5 g einer gelblichen, viskosen Masse zurückblieben:

¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 3.2, 3.3, 3.6, 3.7, 4.7 (jeweils s)

2.2. Mit Kaliumhydrid in CH₂Cl₂

a) Unter Normaldruck bei 20° C: 19.9 g (0.10 mol) 18a wurden mit 6.0 g (0.15 mol) Kaliumhydrid wie unter 2.1. umgesetzt. Bei der anschließenden destillativen Aufarbeitung erhielt man 2.5 g (34 %) 27, während im Rückstand 3.6 g viskose Masse zurückblieben.

b) i. Vak. bei 100° C: 4.0 g (0.10 mol) Kaliumhydrid wurden bei 100° C und 10⁻³ Torr im Laufe von 5 min mit 19.9 g (0.10 mol) 18a versetzt, wobei die Reaktionsprodukte in einer mit flüssigem N₂ gekühlten Vorlage kondensiert wurden. Bei der destillativen Aufarbeitung wurden neben 2.8 g (38 %) 27 noch 0.62 g (7 %) Dimethylamino-methoxy-methan (28) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 59-60°C/750 Torr erhalten.

IR (Film): 1520, 1475, 1430, 1360, 1310, 1220, 1060, 940 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (s, NCH₃), 3.11 (s, OCH₃),
3.71 (s, CH₂)

C₄H₁₁NO (89.1) Ber. C 53.90 H 12.44 N 15.71

Gef. C 53.89 H 12.39 N 15.67

Mol.-Masse 89 (massenspektrometr.)

2.3. Mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan

a) Bei 0° C: Zu einer Suspension von 3.6 g (0.15 mol) Natriumhydrid in 80 ml 1,2-Dimethoxyethan tropfte man bei 0°C im Laufe von 5 h eine Lösung von 23.9 g (0.12 mol) 18a in 50 ml CH₂Cl₂. Nach weiteren 2 h wurden die festen Bestandteile durch Absaugen unter N₂ entfernt und die Produktverteilung aus dem ¹H-NMR-Spektrum abgeschätzt: 18 % 25, 10 % 26, 10 % 27, 11 % 28, 20 % 29, 5 % 53 und 3 % Bis(dimethylamino)methoxy-methan.

Anschließend wurden CH₂Cl₂ und 1,2-Dimethoxyethan bei Normaldruck gemeinsam über eine 30 cm Füllkörperkolonne abdestilliert, wobei 28 und 53 als leicht flüchtige Komponenten mit übergingen. Beide konnten im Destillat durch Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit denen von authentischen Proben ¹⁶⁸⁾ identifiziert werden.

Der verbliebene Rückstand wurde über eine 10 cm Spaltrohrkolonne fraktioniert: Man erhielt 2.1 g (15 %) 29 vom Sdp. 105° C/750 Torr (Lit. ⁷⁹⁾ 104-5° C/731 Torr), welches laut ¹H-NMR-Spektrum mit geringen Mengen Bis(dimethylamino)methoxy-methan ⁷⁹⁾ verunreinigt war, 1.6 g einer Mischfraktion, zu etwa gleichen Teilen 26 und 27 in einem Siedebereich von 50-70° C/14 Torr sowie 1.4 g (15 %) Dimethylamino-methoxy-N,N-dimethylacetamid (25) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 85°-87° C/14 Torr.

IR (Film): 2950-2800, 1710, 1660, 1500-1450, 1400, 1330, 1290, 1260, 1180, 1150, 1070, 995, 950, 885 cm⁻¹

¹H-NMR (in Substanz): δ = 2.07 (s, N(CH₃)₂), 2.63 (s, NCH₃), 2.83 (s, NCH₃), 2.96 (s, OCH₃), 4.12 (s, CH)

C₇H₁₆N₂O₂ (160.2) Ber. C 52.48 H 10.07 N 17.48
Gef. C 52.46 H 9.96 N 17.02
Mol.-Masse 160 (massenspektrometr.)

Beim Auftrennen der Mischfraktion durch PGC (Säule 1.5 m x 6 mm, 5 % Apiezon M auf Chromosorb G AW DMCS, 60° C, 60 ml Ar/min) wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 620 mg (7.1 %) 27.

2. 540 mg (5.1 %) 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dimethoxy-ethylen (26) (A-Isomeres) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.64 (s, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.46 (s, 2OCH_3)

Mol.-Masse 174 (massenspektrometr.)

3. 250 mg (2.4 %) 26 (B-Isomeres) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.60 (s, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.56 (s, 2OCH_3)

Mol.-Masse 174 (massenspektrometr.)

26 ist selbst unter N_2 nur kurze Zeit haltbar und zerfällt unter Ausscheiden eines farblosen Feststoffes.

b) Bei 85° C: Die Reaktion wurde mit den gleichen Mengen wie unter a) vorgenommen, wobei 18a ohne vorheriges Lösen im Laufe von 5 h mit Hilfe einer Mikro-Dosierpumpe zuge- tropft wurde. Bei der anschließenden destillativen Auf- arbeitung erhielt man (in der Reihenfolge der Fraktionen): 2.4 g (17 %) 29, 3.0 g (34 %) 27 sowie 2.3 g (24 %) 25.

2.4. Mit Natriumhydrid in CCl_4

Zu einer Suspension von 0.48 g (20 mmol) Natriumhydrid in 20 ml CCl_4 tropfte man bei 20° C im Laufe von 30 min eine Lösung von 4.0 g (20 mmol) 18a in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach Ab- saugen der festen Bestandteile unter N_2 wurde die Produkt- verteilung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt:

27 % 27, 29 % 28 und 17 % 29.

2.5. Mit Natriumhydrid in Chlorbenzol

Zu einer Suspension von 0.24 g (10 mmol) Natriumhydrid in 10 ml Chlorbenzol tropfte man bei 20° C im Laufe von 5 h mit Hilfe einer Mikro-Dosierpumpe eine Lösung von 2.0 g (10 mmol) 18a in 5 ml CH₂Cl₂. Nach weiteren 2 h wurden die festen Bestandteile unter N₂ abgesaugt und die Produktverteilung ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt: 23 % 25, 27 % 27 und 20 % 29.

2.6. Mit Kaliumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan

19.9 g (0.10 mol) 18a wurden mit 4.0 g (0.10 mol) Kaliumhydrid wie unter 2.3. a) umgesetzt und in analoger Weise aufgearbeitet. Dabei erhielt man 6.2 g (85 %) 27.

2.7. Mit Natriumhydrid in Gegenwart von Heterocumulenen

a) In Gegenwart von p-Tolylisocyanat: Zu einer Suspension von 1.92 g (80 mmol) Natriumhydrid in 20 ml CH₂Cl₂ tropfte man unter Eiskühlung und Schutzgas 39.9 g (0.3 mol) frisch unter Stickstoff destilliertes p-Tolylisocyanat. Nun wurde auf 20° C temperiert und im Laufe von 1 h eine Lösung von 10.0 g (50.0 mmol) 18a in 10 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ zuge- tropft. Nach weiteren 3 h wurde unter N₂ abgesaugt und das Filtrat i. Vak. zunächst von CH₂Cl₂ und Amidacetal 29 be- freit, die gemeinsam in einer gekühlten Vorlage aufge- fangen wurden. Durch Redestillation unter Normaldruck wurden daraus 1.2 g (20 %) 29 gewonnen. Das überschüssige p-Tolylisocyanat und das gebildete Dimethylformamid wurden bei 10⁻³ Torr in eine gekühlte Vorlage umkondensiert und anschließend über eine 10 cm Füllkörperkolonne bei 20 Torr getrennt: 19 g p-Tolylisocyanat und 1.1 g (30 %) Dimethyl- formamid. Der 33a enthaltende Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert: 3.8 g (22 %) farblose Kristalle vom Schmp. 156-157°C.

IR (KBr): 1780, 1725, 1510, 1400, 1360, 1240,
1205, 1145, 1120, 925, 805 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.36 (s, CH_3), 2.39 (s, CH_3)
2.53 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.44 (s, OCH_3),
7.08-7.62 (m, 8H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ (353.4) Ber. C 67.97 H 6.56 N 11.89
Gef. C 67.95 H 6.41 N 11.88
Mol.-Masse 353 (massenspektrometr.)

b) In Gegenwart von Phenylisothiocyanat: Zu einer siedenden Suspension von 2.02 g (84 mmol) Natriumhydrid in 50 ml THF und 33.8 g (250 mmol) Phenylisothiocyanat tropfte man im Laufe von 2 h eine Lösung von 10.0 g (50 mmol) 18a in 20 ml CH_2Cl_2 . Durch Aufarbeiten wie unter a) erhielt man 1.3 g (36 %) Dimethylformamid und 1.3 g (22 %) 29. Die restliche Substanz wurde in 5 ml Chloroform aufgenommen und über 100 g Kieselgel mit Chloroform/Aceton (20:1) chromatographiert:

2.0 g (11 %) 5-Dimethylamino-5-methoxy-1,3-diphenyl-2,4-dithioxo-hydantoin (34), aus Ethanol: orangefarbene Kristalle vom Schmp. 105-108°C.

IR (KBr): 1595, 1495, 1455, 1415, 1360, 1270, 1230,
910, 820, 745, 690, 600 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.54 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.52 (s, OCH_3),
7.13-7.63 (m, 10H)

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}_2$ (357.5) Ber. C 60.48 H 5.36 N 11.75
Gef. C 60.37 H 5.23 N 11.67
Mol.-Masse 357 (massenspektrometr.)

0.50 g (5.2 %) N,N,S-Trimethyl-N'-phenyl-isothioharnstoff, dessen spektrale Daten mit einem Vergleichspräparat ¹⁶⁹⁾ übereinstimmten.

0.58 g (6.4 %) 59 vom Schmp. 133° C aus Ethanol (Lit. ¹⁷⁰⁾ 132-132.5° C).

3. Umsetzung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dimethoxy-
ethenium-methylsulfat (24a) mit Natriumhydrid

1.60 g (10 mmol) 25 wurden bei 0° mit 1.26 g (10 mmol) Dimethylsulfat versetzt und anschließend 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei erhielt man 24a in Form eines farblosen öles, welches nicht weiter gereinigt wurde.

IR (Film): 1660, 1470, 1410, 1250, 1110, 1060, 1010,
860, 750, 610, 590 cm⁻¹

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ = 3.06 (sv, 2N(CH₃)₂), 3.37 (s, 2OCH₃),
3.54 (s, OCH₃), 5.60 (s, CH)

[C₈H₁₉N₂O₂]₂CH₃SO₄ (286.3) Ber. C 37.76 H 7.74 N 9.78
Gef. C 37.68 H 7.76 N 9.74

2.29 g (8.0 mmol) des so dargestellten 24a wurden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei 0°C im Laufe von 5 h mit Hilfe einer Mikro-Dosierpumpe zu einer Suspension von 192 mg (8.0 mmol) Natriumhydrid in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan getropft. Nach weiteren 2 h wurden die festen Bestandteile unter N₂ abgesaugt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Filtrats zeigte nur die Signale von 25.

4. Umsetzung von Dimethylamino-methoxy-carbenium-
fluorosulfat (18b) mit Natriumhydrid

Zu 7.3 g (0.10 mol) 27 tropfte man unter Eiskühlung im Laufe von 30 min. 10 g (0.10 mol) Fluorsulfonsäure-methylester und rührte danach noch 2 h bei Raumtemperatur. Dabei erhielt man quantitativ 18b in Form eines farblosen Öls, welches nicht weiter gereinigt wurde.

IR (Film): 1710, 1670, 1460, 1300, 1070, 970, 860,
730, 590 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 3.22 (s, NCH_3), 3.42 (s, NCH_3),
4.39 (s, OCH_3), 8.36 (s, CH)

$[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}] \text{FO}_3\text{S}$ (187.2) Ber. C 25.67 H 5.38 N 7.48
Gef. C 25.00 H 5.26 N 7.23

1.5 g (80 mmol) des so dargestellten 18b wurden mit 2.88 g (0.12 mol) Natriumhydrid wie unter 2.1. umgesetzt und in analoger Weise aufgearbeitet. Dabei erhielt man 4.2 g (72 %) 27.

5. Umsetzung von Dimethylamino-methoxy-carbenium-tetra-
fluoroborat (18c)¹⁰³ mit Natriumhydrid

17.5 g (0.10 mol) 18c wurden mit 3.6 g (0.15 mol) Natriumhydrid wie unter 2.1. umgesetzt und in analoger Weise aufgearbeitet. Dabei erhielt man 6.7 g (92 %) 27.

6. Umsetzung von Dimethylamino-methoxy-carbenium-
hexachloroantimonat (18d)¹⁷¹⁾ mit Alkalimetallhydriden

6.1. Mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid in CH_2Cl_2

4.2 g (10 mmol) 18d wurden mit 0.36 g (15 mmol) Natriumhydrid bzw. 0.60 g (15 mmol) Kaliumhydrid wie unter 2.1. umgesetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte danach nur die Signale von 18d.

6.2. Mit Kaliumhydrid in siedendem 1,2-Dimethoxyethan

Eine Suspension von 0.60 g (15 mmol) Kaliumhydrid in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan wurde mit 4.2 g (10 mmol) 18d versetzt und 3 h am Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen der festen Bestandteile unter N_2 wurde die Produktverteilung ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt: 70 % 29.

7. Umsetzung von Dimethylformamid-dimethylacetal (29)⁷⁹⁾
mit Phenylisothiocyanat im offenen System

a) Ohne Katalysator: 8.8 g (74 mmol) 29 und 13.5 g (0.10 mol) Phenylisothiocyanat wurden in 100 ml wasserfreiem Benzol 18 h in einem Bad von 100-120° C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde azeotrop mit Benzol über eine 50 cm Füllkörperkolonne abdestilliert und in der Vorlage durch überschüssiges p-Tolylisocyanat gebunden. Während der Reaktionszeit wurden 600 ml Benzol überdestilliert und im Reaktionsgefäß laufend durch frisches Benzol ergänzt. Aus der Vorlage wurden 7.42 g (61 %) farbloser p-Methyl-carbanilsäuremethylester vom Schmp. 99° C (Lit.¹⁷²⁾ 98.5-99.5° C) isoliert. Durch Fraktionierung des Reaktionsgutes bei 20 Torr erhielt man Benzol und unumgesetztes 29 (durch erneute Destillation unter Normaldruck 2.8 g (32 %)). Bei 10^{-5} Torr gingen bei 22° C 4.2 g restliches Phenylisothiocyanat über. In der Kühlfalle befanden sich 0.11 g (2.1 %) Dimethylformamid. Der Destillationsrückstand wurde in Chloroform

aufgenommen und die Ausbeute der Produkte ^1H -NMR-spektroskopisch mit tert.-Butylbenzol als innerem Standard wie folgt bestimmt:

35 % 5-Dimethylamino-5-methoxy-1,3-diphenyl-2,4-dithiooxo-hydantoin (34); 18 % α -Methylthio- α -phenylimino-N,N-dimethylacetamid (36); 4.1 % α -Methoxy- α -phenylimino-N,N-dimethylthioacetamid (38); 2.5 % N,N,S-Trimethyl-N'-phenylisothioharnstoff. Durch Chromatographie mit Chloroform/Aceton (20:1) über 200 g Kieselgel erhielt man folgende Fraktionen: 5.6 g 34, 1.4 g einer Mischfraktion gleicher Teile aus 34, 36, 38 und N,N,S-Trimethyl-N'-phenylisothioharnstoff; 1.8 g α -Methylthio- α -phenylimino-N,N-dimethylacetamid (36):

^1H -NMR (CDCl_3):

Isomeres A: δ = 1.57 (s, SCH_3), 2.30 (s, NCH_3),
2.40 (s, NCH_3), 6.04-6.61 (m, 5H);

Isomeres B: δ = 1.75 (s, SCH_3), 1.90 (s, NCH_3),
1.97 (s, NCH_3), 6.04-6.61 (m, 5H)

Durch erneutes Chromatographieren der Mischfraktion über 50 g Kieselgel wurden 100 mg reines 38 als blaßgelbes Öl erhalten:

IR (Film): 1660, 1600, 1530, 1400, 1300, 1230,
1150, 1070, 760, 690 cm^{-1} ;

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 285 nm

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.37 (s, NCH_3), 2.41 (s, NCH_3),
3.20 (s, OCH_3), 6.05-6.62 (m, 5H);

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS): 40.0 (NCH_3), 43.0 (NCH_3), 54.1 (OCH_3),
121.1, 123.6, 128.5, 154.4 (aromatische C), 156.2 ($\text{C}=\text{N}$), 188.8 ($\text{C}=\text{S}$).

$C_{11}H_{14}N_2OS$ (222.3) Ber. C 59.43 H 6.35 N 12.60
Gef. C 59.76 H 6.33 N 12.46
Mol.-Masse 222 (massenspektrometr.)
Mol.-Masse 222 (massenspektrometr.)

b) Mit Katalysator: 8.64 g (72.6 mmol) 29, 29.4 g (0.218 mol) Phenylisothiocyanat und 10.6 g (0.145 mol) Dimethylformamid als Katalysator wurden in 100 ml Benzol wie unter a) umgesetzt. Die Reaktion war nach 6 h vollständig. Folgende Produktverteilung wurde 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt: 55 % 34; 23 % 36 und 22 % 38. Das Reaktionsgut wurde zunächst bei 20 Torr, dann bei 10^{-5} Torr von den flüchtigen Komponenten befreit und der Rückstand in 25 ml heißem Ethanol aufgenommen. Beim langsamen Abkühlen kristallisierten 9.2 g (35 %) 34 vom Schmp. $104-106^\circ C$ aus. Der Rückstand der eingeeengten Mutterlauge wurde in 5 ml Chloroform aufgenommen und mit Chloroform/Aceton (20:1) über 250 g Kieselgel chromatographiert: 0.8 g (3.0 %) 34, 2.0 g (12 %) 38 und 2.1 g (13 %) 36.

8. Thermische Umwandlung des 5-Dimethylamino-5-methoxy-1,3-diphenyl-2,4-dithioxy-hydantoins (34)

a) In Benzol: 35.7 mg (0.1 mmol) 34 wurden in 0.2 ml Benzol 33 h auf $85^\circ C$ erhitzt. Im 1H -NMR-Spektrum mit Hexamethyldisiloxan als internem Standard zeigten sich: 4.9 % unumgesetztes 34, 62 % 36 und 15 % 38.

b) In Methanol: 715 mg (2.00 mmol) 34 wurden in 4 ml Methanol 2 h auf $85^\circ C$ erhitzt. Nach Abdestillieren des Methanols und Aufnehmen in Chloroform wurde folgende Produktverteilung wie unter a) bestimmt: 7.0 % 34, 51 % 38 und 21 % Thiocarbanilsäure-O-methylester als Folgeprodukt des aus 34 abgespaltenen Phenylisothiocyanats.

c) In p-Ethoxyphenylisocyanat: 1.67 g (4.66 mmol) 34 und 3.80 g (23.3 mmol) p-Ethoxyphenylisocyanat wurden 20 min auf 140° C erhitzt. Das bei der Reaktion freigesetzte Phenylisothiocyanat sowie das überschüssige Isocyanat wurden bei 10^{-3} Torr abdestilliert und der Rückstand aus 10 ml Ethanol kristallisiert: 1.2 g (68 %) gelbes 5-Dimethylamino-1-(p-ethoxyphenyl)-5-methoxy-3-phenyl-4-thioxohydantoin (39b) vom Schmp. 117-119° C.

IR (KBr): 1755, 1510, 1400, 1360, 1295, 1285, 1115,
845, 750 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.41 (t, $\underline{J}$ = 7 Hz, CH_3), 2.55 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.44 (s, OCH_3), 4.03 (q, $\underline{J}$ = 7 Hz, OCH_2), 6.83-7.67 (m, 9H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (385.5) Ber. C 62.31 H 6.01 N 10.90
Gef. C 62.18 H 6.06 N 10.88

Mol.-Masse 385 (massenspektrometr.)

Durch Chromatographieren der eingeeengten Mutterlauge mit CHCl_3 /Aceton (10:1) über 200 g neutrales Al_2O_3 (Akt. II) wurden nochmals 0.32 g (18 % 39b sowie 97 mg (9.4 %) 38 erhalten.

9. Umsetzung von Dimethylformamid-dimethylacetal (29) mit Phenylisothiocyanat im geschlossenen System

a) Im Verhältnis 1:1

13.5 g (0.1 mol) Phenylisothiocyanat und 11.9 g (0.1 mol) 29 wurden 20 h in einem Bombenrohr auf 80-85° C erhitzt. Anschließend wurde 6.06 g (83 %) Dimethylformamid bei 20 Torr abdestilliert und der Rückstand bei 10^{-5} Torr über eine 30 cm Spaltrohrkolonne fraktioniert: 0.86 g (5.2 %) Phenylimino-kohlensäure-dimethylester (43) als farbloses Öl vom Sdp. 30-35° C/ 10^{-5} Torr (Lit. ¹⁷³) 123.5° C/16 Torr). 13.0 g (72 %) Phenylimino-monothio-kohlensäure-dimethylester

(41) als schwach gelbliches Öl vom Sdp. 35-40° C/10⁻⁵ Torr (Lit. ¹⁷⁴) 133° C/17 Torr); das ¹H-NMR-Spektrum stimmte mit Literaturangaben ¹⁷⁵) überein. 1.05 g (5.3 %) schwach gelbliches Öl vom Sdp. 95-100° C/10⁻³ Torr, aus dem durch Chromatographie an einer 80 cm Kieselgel-Trockensäule mit wasserfreiem Chloroform 0.56 g (2.8 %) Phenylimino-dithiokohlensäure-dimethylester (42) vom Schmp. 135° C (Lit. ¹⁷⁶) 136° C) erhalten wurde. Im Destillationsrückstand befanden sich 3.1 g (14 %) rohes 36, welches nicht weiter gereinigt wurde.

b) In Gegenwart von Zinkchlorid: Eine analoge Umsetzung in 30 ml Benzol erbrachte in Gegenwart von 100-200 mg wasserfreiem Zinkchlorid bereits nach 3-stdg. Erhitzen am Rückfluß nahezu quantitativ Dimethylformamid und 41.

c) Im Verhältnis 1:30

446 mg (3.70 mmol) 29 und 15.0 g (111 mmol) Phenylisothiocyanat wurden wie unter a) 18 h auf 80° C erhitzt. Folgende Produktverteilung wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt: 56 % 41, 56 % Dimethylformamid, 33 % 34 und 10 % unumgesetztes 29.

10. Kontrollversuche

10.1. Umsetzung von α-Methylthio-α-phenylimino-N,N-dimethylacetamid (36) mit Methanol im geschlossenen System

55.8 mg (0.252 mmol) 36 und 8.4 mg (0.262 mmol) Methanol wurden in 0.3 ml Benzol 23 h auf 85° C erhitzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum trat dabei keine Veränderung ein.

10.2. Umsetzung von Phenylimino-monothio-kohlensäure-dimethylester (41) mit Dimethylformamid im offenen System

1.81 g (10 mmol) 41 und 0.73 g (10 mmol) Dimethylformamid wurden in 20 ml Benzol wie unter 4. umgesetzt, wobei 150 ml

Benzol abdestilliert wurden. Die Reaktionslösung zeigte laut ^1H -NMR-Spektrum keine Veränderung. Das abdestillierte Benzol enthielt kein Methanol.

10.3. Thermische Stabilität von α -Methylthio- α -phenyl-imino-N,N-dimethylacetamid (36)

111 mg (0.5 mmol) 36 wurden in 595 mg (5 mmol) Phenylisocyanat 7 h auf 140° C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum trat keine Veränderung ein.

11. Bestimmung des Umsatzes bei der Reaktion von Dimethylformamid-dimethylacetal (29) mit Phenylisocyanat

446 mg (3.70 mmol) 29 und 1.32 g (11.1 mmol) Phenylisocyanat wurden in 4 ml wasserfreiem Benzol 15 min auf 80° C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte die Bildung von 65 % 33c an, der Rest von 29 war unumgesetzt.

Aus 446 mg (3.70 mmol) 29 und 3.97 g (33.3 mmol) Phenylisocyanat entstanden unter denselben Bedingungen 89 % 33c.

12. Reaktion von Dimethylformamid-dimethylacetal (29) mit Schwefel

a) Im offenen System: 8.8 g (74 mmol) 29 und 2.37 g (74 mmol) Schwefel wurden in 100 ml wasserfreiem Benzol wie unter 7. umgesetzt. Aus der Vorlage wurden 8.42 g (51 mmol) p-Methylcarbanilsäuremethylester entsprechend einer Methanolausbeute von 69 % isoliert. Wie unter 7. erhielt man 2.5 g (28 %) 29 zurück. Bei 70° C/12 Torr (Lit. ¹⁷⁷) 68.2° C/10 Torr) gingen 5.8 g (66 %) N,N-Dimethyl-thiocarbaminsäure-O-methylester (45) über, dessen ^1H -NMR-Daten mit den Literaturangaben ¹⁷⁸) übereinstimmten.

Setzte man der Reaktionsmischung zu Beginn 5.4 g (74 mmol) Dimethylformamid zu, war die Umsetzung zu 45 bereits nach 2 h vollständig.

b) Im geschlossenen System: 8.8 g (74 mmol) 29 und 2.37 g (74 mmol) Schwefel wurden in 100 ml wasserfreiem Benzol 22 h am Rückfluß erhitzt. Beim Aufarbeiten wie unter a) wurden 1.9 g (22 %) unumgesetztes 29 und 6.4 g (73 %) 45 erhalten.

13. Geschwindigkeit der Reaktion von Phenylisothiocyanat mit Methanol

0.32 g (10 mmol) Methanol und 4.06 g (30 mmol) Phenylisothiocyanat wurden 18 h im verschlossenen Rohr auf 80° C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Vergleich zu dem einer authentischen Probe ¹⁷⁹⁾ die Anwesenheit von 46 % Thiocarbanilsäure-O-methylester und 54 % unumgesetztes Methanol.

14. Konkurrenz von Schwefel und Phenylisothiocyanat um Dimethylformamid-dimethylacetal (29)

2.20 g (18.5 mmol) 29 wurden in 25 ml wasserfreiem Benzol mit 1.18 g (37 mmol) Schwefel und 25.0 g (185 mmol) Phenylisothiocyanat 7 h am Rückfluß erhitzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum entstand nahezu quantitativ 45; vom Phenylisothiocyanat abgeleitete Produkte - 34, 36, 38 oder 41 - konnten nicht nachgewiesen werden.

15. Umsetzung von 3-Buten-1-oxy-dimethylamino-carbenium-hexachloroantimonat (19a) mit Natriumhydrid

Zu einer Suspension von 42.7 g (0.10 mol) 49a ¹⁷¹⁾ in 100 ml CH₂Cl₂ tropfte man bei 0° C im Laufe von 30 min 7.2 g (0.10 mol) Buten-1-ol-3. Die dabei entstandene HCl wurde anschließend in einem N₂-Strom vertrieben. Man erhielt quantitativ 19a in Form einer Lösung in CH₂Cl₂.

¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 1.63 (d, J = 6.0 Hz, CH₃), 3.31 (s, NCH₃), 3.53 (s, NCH₃), 5.30-5.93 (m, 4H), 8.36 (s, CH)

20 ml der so dargestellten Lösung von 19a in CH_2Cl_2 (20 mmol) wurden bei 20° C im Laufe von 1 h zu einer Suspension von 0.72 g (30 mmol) Natriumhydrid in 20 ml CH_2Cl_2 getropft und anschließend noch 3 h gerührt. Nach Absaugen der festen Bestandteile unter N_2 wurde die Produktverteilung ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt: 5.3 % 27 und 91 % unumgesetztes 19a.

Bei analoger Durchführung der Reaktion - jedoch mit einer Suspension von Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan - erhielt man 80 % 27.

16. Umsetzung von Bis(dimethylamino)methoxy-carbenium-methylsulfat (20a)¹⁸⁰⁾ mit Alkalimetallhydriden

16.1. Mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid in CH_2Cl_2

10.6 g (50 mmol) 20a wurden mit 1.3 g Natriumhydrid (bzw. 2.2 g Kaliumhydrid) (55 mmol) wie unter 2.1. umgesetzt. Die ^1H -NMR-Spektren zeigten danach nur die Signale von 20a.

16.2. Mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan

a) Bei 20° C: Eine gut gerührte Suspension von 4.8 g (0.20 mol) Natriumhydrid in 100 ml 1,2-Dimethoxyethan wurde im Laufe von 5 min mit 21.2 g (0.10 mol) 20a versetzt. Nach 3 h wurden die festen Bestandteile unter N_2 abgesaugt und im Filtrat die Produktverteilung ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt: 23 % 53³⁾, 40 % 54 und 6 % 27.

Anschließend wurden CH_2Cl_2 , 1,2-Dimethoxyethan und 53 unter Normaldruck über eine 10 cm Füllkörperkolonne gemeinsam abdestilliert. Aus dem verbliebenen Rückstand erhielt man als weitere Fraktion 4.6 g (32 %) 54 vom Sdp. 44° C/14 Torr (Lit.¹⁸¹⁾ 42-43° C/12 Torr), dessen ^1H -NMR-Daten mit den Literaturangaben¹⁸¹⁾ übereinstimmten.

b) Bei 85° C: Zu einer gut gerührten Suspension von 2,6 g (0.11 mol) Natriumhydrid in 100 ml siedendem 1,2-Dimethoxyethan tropfte man innerhalb 10 min eine Lösung von 21,2 g (0.10 mol) 20a in 30 ml CH₂Cl₂. Um die Temperatur bei 85° C zu halten, wurde das eintropfende CH₂Cl₂ sofort über eine kurze Füllkörperkolonne abdestilliert. Nach 10 min wurden die festen Bestandteile unter N₂ abgesaugt und im Filtrat die Produktverteilung ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt; 72 % 53³⁾, 5.5 % 54, 5.0 % 56¹⁸²⁾ und 16 % 27.

Zur Identifizierung von 56 wurde die Hauptmenge 1,2-Dimethoxyethan und 53 bei 50 Torr abdestilliert, der Rückstand in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und bei 0° C mit soviel Brom versetzt, bis dieses nicht mehr entfärbt wurde. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und wie in der Literatur¹⁸³⁾ beschrieben gereinigt. Dabei erhielt man 1,1 g (3.0 %) Tetrakis(dimethylamino)ethyldibromid vom Schmp. 252° C (Lit.¹⁸³⁾ 254° C) dessen ¹H-NMR-Daten mit den Literaturangaben¹⁸³⁾ übereinstimmten.

16.3. Mit Natriumhydrid in Gegenwart von Schwefel

Eine gut gerührte Suspension von 1.44 g (60 mmol) Natriumhydrid und 1.6 g (50 mmol) Schwefel in 50 ml siedendem 1,2-Dimethoxyethan wurde innerhalb 5 min mit 10.6 g (50 mmol) 20a versetzt. Nach weiteren 5 min bei 85° C wurden die festen Bestandteile unter N₂ abgesaugt, die flüchtigen Komponenten i. Vak. abdestilliert und der verbliebene Rückstand aus Petrolether 40/60 umkristallisiert: 1.3 g (20 %) 57 vom Schmp. 78° C (Lit.¹⁸⁴⁾ 79-80° C).

16.4. Mit Natriumhydrid in Gegenwart von Phenylisothiocyanat

10.6 g (50 mmol) 20a wurden mit 1.44 g (60 mmol) Natriumhydrid und 13.5 g (0.10 mol) Phenylisothiocyanat wie unter 16.2. b) umgesetzt. 1,2-Dimethoxyethan und überschüssiges Phenylisothiocyanat wurden i. Vak. über eine 20 cm Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml CCl₄ versetzt. Dabei erhielt man 4,1 g (45 %) 59, welches

nach Umkristallisieren aus Ethanol einen Schmp. von 133° C zeigte (Lit.¹⁷⁰) Schmp. 132-132.5° C).

Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingeeengt und der ölige Rückstand über eine 10 cm Spaltrohrkolonne fraktioniert. Dabei erhielt man 2.1 g (18 %) 60¹⁸⁵ als leicht gelbliches Öl vom Sdp. 60-62° C/10⁻⁴ Torr.

17. Kontrollversuche

17.1 Umsetzung von Tris(dimethylamino)methan (54)¹⁸¹ mit Natriumhydrid

Eine Suspension von 0.26 g (11 mmol) Natriumhydrid in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan wurde mit 1.45 g (10 mmol) 54 versetzt und 30 min am Rückfluß erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte danach nur die Signale von 54¹⁸¹).

17.2 Umsetzung von Bis(dimethylamino)methan¹⁶⁸ mit Schwefel

Eine Lösung von 1.0 g (10 mmol) 53 in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan wurde mit 320 mg (10 mmol) Schwefel versetzt und 30 min am Rückfluß erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte danach nur die Signale von 53¹⁶⁸).

18. Umsetzung von Tropylium-tetrafluoroborat (14a)¹⁸⁶ mit Alkalimetallhydriden

18.1 Mit Natriumhydrid in THF

Eine Suspension von 0.36 g (15 mmol) Natriumhydrid in 20 ml THF wurde mit 1.78 g (10 mmol) 14a versetzt und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei trat keine Umsetzung ein.

18.2. Mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan

a) Bei 20° C: Eine Suspension von 2.4 g (0.10 mol) Natriumhydrid in 100 ml 1,2-Dimethoxyethan wurde mit 13.4 g (75 mmol) 14a versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt, bis die Gasentwicklung abgeklungen war. Die festen Bestandteile wurden unter N₂ abgesaugt, das Filtrat i. Vak. vom 1,2-Dimethoxyethan befreit und der verbliebene ölige, braune Rückstand destilliert: 5.0 g (68 %) 65 als farbloses Öl vom Sdp. 80-83° C/10⁻² Torr (Lit. ¹⁸⁷) 81-84° C/10⁻² Torr).

b) Bei 85° C: Eine Suspension von 2.4 g (0.10 mol) Natriumhydrid in 70 ml siedendem 1,2-Dimethoxyethan wurde mit 13.4 g (75 mmol) 14a versetzt und 2 h am Rückfluß erhitzt. Die dunkle Reaktionsmischung wurde unter N₂ von den festen Bestandteilen befreit und die Hauptmenge 1,2-Dimethoxyethan über eine 30 cm-Spaltrohrkolonne unter Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine 10 cm-Spaltrohrkolonne fraktioniert, wobei neben restlichem 1,2-Dimethoxyethan 4.3 g (62 %) 66 vom Sdp. 116° C/750 Torr (Lit. ¹⁸⁸) 117° C/760 Torr) erhalten wurden.

18.3. Mit Kaliumhydrid in THF

Eine Suspension von 4.4 g (0.11 mol) Kaliumhydrid in 100 ml THF wurde mit 17.8 g (0.10 mol) 14a versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt, bis die Gasentwicklung abgeklungen war. Die festen Bestandteile wurden unter N₂ abgesaugt und das Filtrat bei 100 Torr von THF befreit. Der dabei verbliebene braune, zähe Rückstand (3.1 g) wurde anschließend über eine 10 cm-Spaltrohrkolonne fraktioniert: 0.92 g (10 %) 66 vom Sdp. 45-50° C/14 Torr ¹⁸⁸), 0.32 g (3 %) 68 vom Sdp. 35-40° C/10⁻³ Torr (Lit. ¹⁸⁸) 84° C/6 Torr) und bei 50-70° C/10⁻³ Torr 0.74 g einer Mischfraktion, die laut ¹H-NMR-Spektrum 67 und 69 ¹⁸⁹) im Verhältnis 3:1 enthielt.

18.4. Mit Kaliumhydrid in THF/DMF

Zu einer gut gerührten Suspension von 4.4 g (0.11 mol) Kaliumhydrid in 100 ml THF tropfte man bei Raumtemperatur im Laufe von 2 h eine Lösung von 17.8 g (0.10 mol) 14a in 50 ml DMF. Nach weiteren 2 h wurden die festen Bestandteile unter N₂ abgesaugt und THF sowie DMF i. Vak. abdestilliert. Letzteres wurde in 100 ml H₂O gegeben und dreimal mit je 50 ml Petrolether 40/60 ausgeschüttelt. Die Petroletherextrakte wurden vereinigt, eingengt und der Rückstand destilliert: 4.4 g (33 %) 70 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 45-60° C/10⁻¹ Torr (Lit. ¹³⁷) 55-65° C/1 Torr). Die ¹H-NMR-Daten stimmten mit den Literaturangaben ¹⁹⁰) überein.

Der nach Abdestillieren des DMF verbliebene Rückstand (2.8 g) wurde über eine 10 cm Spaltrohrkolonne fraktioniert: 1.0 g einer Mischfraktion vom Sdp. 36-39° C/10⁻⁴ Torr, die laut ¹H-NMR-Spektrum zu gleichen Teilen aus 70 ¹⁹⁰) und 68 ¹⁹¹) bestand, 0.25 g (2.5 %) 69 vom Sdp. 52-56° C/10⁻⁴ Torr (Lit. ¹⁹²) 160° C/11 Torr) und 0.41 g (4.5 %) 67 vom Sdp. 56-60° C/10⁻⁴ Torr, welches in der Vorlage zu einem leicht gelblichen Feststoff vom Schmp. 54-56° C (Lit. ¹³⁷) 61° C) erstarrte.

¹H-NMR (CHCl₃): δ = 2.11 (mc, 2 CH), 5.27-5.54
(m, 4CH), 6.23-6.49 (m, 4CH),
6.72-6.83 (m, 4CH)

18.5. Mit Kaliumhydrid in Gegenwart von Fumarsäuredimethylester

Eine Suspension von 0.40 g (10 mmol) Kaliumhydrid in 20 ml CH₂Cl₂ wurde mit 2.88 g (20 mmol) Fumarsäuredimethylester sowie 1.78 g (10 mmol) 14a versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte danach keine Signale von 72 ¹³⁰).

18.6. Mit Kaliumhydrid in Gegenwart von
p-Ethoxyphenylisocyanat

Eine Suspension von 0.60 g (15 mmol) Kaliumhydrid in 50 ml CH_2Cl_2 wurde bei 0° C mit 4.89 g (30 mmol) p-Ethoxyphenylisocyanat und 1.78 g (10 mmol) 14a versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Die festen Bestandteile wurden unter N_2 abgesaugt und das Filtrat von CH_2Cl_2 und überschüssigem p-Ethoxyphenylisocyanat i. Vak. befreit. Der verbliebene Rückstand enthielt kein 73.

19. Umsetzung von Tropylium-bromid (14b)¹⁹³⁾ mit
Kaliumhydrid

Eine Suspension von 0.60 g (15 mmol) Kaliumhydrid in 20 ml CH_2Cl_2 wurde mit 1.71 g (10 mmol) 14b versetzt und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei trat keine Umsetzung ein.

20. Umsetzung von Tropylium-hexachloroantimonat
(14c)¹⁹⁴⁾ mit Kaliumhydrid

Eine Suspension von 0.40 g (10 mmol) Kaliumhydrid in 10 ml THF wurde mit einer Lösung von 2.13g (5.0 mmol) 14c in 10 ml THF versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt, bis die Gasentwicklung abgeklungen war. Die festen Bestandteile wurden unter N_2 abgesaugt und das Filtrat auf -20° C abgekühlt. Dabei kristallisierten - nach Stehen über Nacht - 1.1 g (61 %) leicht gelbliches Tropylium-tetrachloroantimonat (14d) vom Schmp. 189-191° C (Zers.).

IR (KBr): 3100-3050, 3010, 1470, 670, 640 cm^{-1}

$[\text{C}_7\text{H}_7]\text{Cl}_4\text{Sb}$ (354.7)	Ber. C.	23.70	H 1.99	Cl 39.98
	Gef. C.	23.86	H 1.89	Cl 39.40

21. Umsetzung von Tropylium-tetrafluoroborat (14a) mit sterisch gehinderten Basen

21.1. Mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid

Eine Lösung von 5,64 g (40 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 20 ml THF wurde bei 0°C mit der äquivalenten Menge n-Butyllithium (in n-Hexan) versetzt. Nach 10 min wurden 7,12 g (40 mmol) 14a hinzugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend versetzte man mit 100 ml H₂O und extrahierte dreimal mit je 50 ml n-Hexan. Die vereinigten organischen Phasen wurden i. Vak. von n-Hexan und THF befreit, wobei 5,2 g einer zähen, braunen Masse zurückblieben. Hieraus konnte durch Sublimation kein 61 ¹³⁰) gewonnen werden.

21.2. Mit Lithium-dicyclohexylamid

3,62 g (20 mmol) Dicyclohexylamin wurden mit der äquivalenten Menge n-Butyllithium und 3,56 g (20 mmol) 14a wie unter 21.1. umgesetzt und in analoger Weise aufgearbeitet. Dabei erhielt man 2,8 g einer dunklen, hochviskosen Masse, die nicht weiter gereinigt wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Bereich der olefinischen Protonen ein für 7-Dialkylamino-1,3,5-cycloheptatriene charakteristisches Aufspaltungsmuster ¹⁹⁰).

21.3. Mit Kalium-tert.-butylat in Kronenether

112 mg (1,0 mmol) Kalium-tert.-butylat in 20 ml THF wurden durch Zugabe von 376 mg (1,0 mmol) 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazobicyclo-(8,8,8)-hexacosan weitgehend in Lösung gebracht, zum Sieden erhitzt und mit 178 mg (1,0 mmol) 14a versetzt. Dabei trat Blaufärbung auf, die nach 2 stdg. Erhitzen am Rückfluß in braun überging. Nach Aufarbeiten wie unter 21.1. erhielt man 150 mg einer dunklen hochviskosen Masse, deren ¹H-NMR-Spektrum keine Signale von 61 ¹³⁰) zeigte.

21.4. Mit tert.-Butyllithium

Eine Suspension von 890 mg (5.0 mmol) 14a in 20 ml THF wurde mit der äquimolaren Menge tert.-Butyllithium versetzt, wobei Erwärmung auf etwa 40° C eintrat. Durch Aufarbeiten wie unter 21.1. erhielt man 530 mg (72 %) rohes 7-tert.-Butyl-1,3,5-cycloheptatrien, welches an Hand seines ¹H-NMR-Spektrums ¹⁹⁵⁾ charakterisiert aber nicht weiter gereinigt wurde.

22. Umsetzung von 7-Methoxy-1,3,5-cycloheptatrien (71) 150) mit Phenylisocyanat

a) Ohne Katalysator: 73.7 mg (0.604 mmol) 71 und 0.745 g (6.10 mmol) Phenylisocyanat wurden in einem zugeschmolzenen NMR-Rohr auf 150° C erhitzt. Nach 13 h war überwiegend 77 ¹⁵⁰⁾ entstanden, während 78 nicht nachweisbar war.

b) In Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid: Eine Mischung aus 3.48 g (28.5 mmol) 71 und 3.39 g (28.5 mmol) Phenylisocyanat wurden mit 30 mg wasserfreiem Zinkchlorid versetzt und 1 h auf 60° C erhitzt. Dabei erhielt man ein hochviskoses gelbes Öl, welches durch Reiben an der Glaswand unter starker Wärmeentwicklung auskristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Petrolether 60/70 wurden 3.5 g (51 %) farbloses 76 vom Schmp. 90° C erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.75 (s, OCH₃), 3.91 (t, J = 5 Hz, CH)
5.46-6.69 (m, 6H), 7.34 (mc, 5H)

C₁₅H₁₅NO₂ (241.3) Ber. C 74.68 H 6.27 N 5.81
Gef. C 74.73 H 6.10 N 5.77

Mol.-Masse 241 (massenspektrometr.)

23. Umsetzung von N-(1,3,5-Cycloheptatrienyl-7)-
carbanilsäure-methylester (76) mit Phenylisocyanat

58.9 mg (0.244 mmol) 76 und 0.618 g (5.19 mmol) Phenylisocyanat wurden in einem zugeschmolzenen NMR-Rohr auf 150° C erhitzt. Nach 26 h war überwiegend 79 entstanden, während 78 nicht nachweisbar war.

24. Umsetzung von Diphenyl-cyclopropenylium-hexafluorophosphat (21a)¹⁸⁾ mit Kaliumhydrid

24.1 In Gegenwart von p-Tolylisocyanat

Eine Suspension von 0.40 g (10 mmol) Kaliumhydrid in 25 ml CH₂Cl₂ wurde bei 0°C mit 2.0 g (15 mmol) p-Tolylisocyanat sowie 1.68 g (5.0 mmol) 21a versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei trat keine Umsetzung ein.

24.2. In Gegenwart von Phenylisothiocyanat

Eine auf 90° C vorgeheizte Suspension von 0.40 g (10 mmol) Kaliumhydrid in 25 ml Chlorbenzol wurde mit 2.0 g (15 mmol) Phenylisothiocyanat versetzt und noch 15 min bei der anfänglichen Temperatur gerührt. Nach Abkühlen wurden die festen Bestandteile unter N₂ abgesaugt, das Filtrat i. Vak. von Chlorbenzol und überschüssigem Phenylisothiocyanat befreit und der dunkle Rückstand über 50 g Kieselgel mit CHCl₃ chromatographiert. Das Hydantoin 85 konnte dabei nicht isoliert werden.

25. Umsetzung von 2,6-Diphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (22a)¹⁹⁶⁾ mit Alkalimetallhydriden

25.1. Mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid in CH₂Cl₂

Eine Suspension von 0.36 g Natriumhydrid (bzw. 0.60 g Kaliumhydrid) (15 mmol) in 25 ml CH₂Cl₂ wurde mit 3.2 g

(10 mmol) 22a versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei trat keine Umsetzung ein.

25.2. Mit Natriumhydrid in Chlorbenzol

Eine auf 100° C vorgeheizte Suspension von 0,48 g (20 mmol) NaH in 30 ml Chlorbenzol wurde mit 3,2 g (10 mmol) 22a versetzt und noch 30 min bei der anfänglichen Temperatur gerührt. Nach Abkühlen wurden die festen Bestandteile unter N₂ abgesaugt und das Filtrat i. Vak. vom Chlorbenzol befreit. Der dunkle Rückstand wurde in 5 ml CHCl₃ aufgenommen und über 100 g neutrales Al₂O₃ (Akt. II) mit CHCl₃ chromatographiert. Dabei erhielt man 1,5 g (64 %) 93 vom Schmp. 100° C (Lit.¹⁹⁷) 99-100° C). Die ¹H-NMR-Daten stimmten mit den Literaturangaben überein.

25.3. Mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan

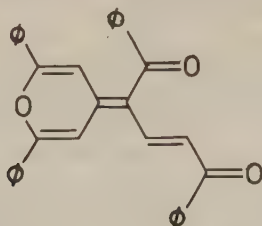
Eine Suspension von 480 mg (20 mmol) Natriumhydrid in 30 ml 1,2-Dimethoxyethan wurde mit 3,2 g (10 mmol) 22a versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt, bis die Gasentwicklung abgeklungen war. Anschließend wurden die festen Bestandteile unter N₂ abgesaugt und das Filtrat auf -20° C abgekühlt. Dabei kristallisierten - nach Stehen über Nacht - 0,63 g (26 %) Bis(2,2',6,6'-tetraphenyl-4H-pyranil)ether (92) vom Schmp. 153° C.

¹H-NMR (CDCl₃)*: δ = 5.18 (t, J=4.7 Hz, 2 CH-O)
5.81 (d, J = 4.7 Hz, 4 CH), 7.27-7.85
(m, 20 H)

Für 92 wird in der Literatur¹⁹⁸) ein Schmp. von 216-217° C angegeben, so daß wir uns veranlaßt sahen, diese Vorschrift nachzuarbeiten. Dabei erhielten wir ein Produkt, das in

* Weitere spektroskopische Daten sowie eine Elementaranalyse konnten nicht erhalten werden, da die Substanz bei einem Laborbrand vernichtet wurde.

seinen physikalischen Eigenschaften mit den Literaturangaben ¹⁹⁸⁾ übereinstimmte, dem wir aber auf Grund seiner spektroskopischen Daten folgende Struktur zuordneten:



IR (KBr): 1650, 1540, 1515, 1450, 1400, 1330, 1270, 1260, 1220, 1010, 1000, 930, 780, 710 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.64 (d, J = 15 Hz, CH), 6.67 (d, J = 1.6 Hz, CH), 7.32-8.13 (m, 20 H), 8.37 (d, 15 Hz, CH)

MS (70 eV): m/e = 375 (100 %, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}$), 105 (33 %, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}$), 77 (15 %, C_6H_5)

MS (Feldionisation): m/e = 480 (100 %, M^+), 481 (43 %, $\text{M}^+ + 1$)

$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_3$	Ber. 480.1719	Gef. 480.1705
	Ber. C 84.99	H 5.03
	Gef. C 84.43	H 4.94

Zur weiteren Auftrennung wurde die Mutterlauge i. Vak. eingengt, in 5 ml CHCl_3 aufgenommen und über 100 g neutrales Al_2O_3 (Akt. II) mit CHCl_3 chromatographiert. Dabei erhielt man 0.56 g (24 %) farbloses 93 vom Schmp. 100°C (Lit. ¹⁹⁷⁾ $99-100^\circ\text{C}$).

Die weitere Eluierung mit Aceton ergab 0.72 g (29 %) 94 vom Schmp. 137°C (Lit. ¹⁹⁹⁾ $138.5-141.5^\circ\text{C}$). Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 93 und 94 stimmten mit den Literaturangaben ^{197,200)} überein.

Literaturverzeichnis

- 1) A. Geuther, Liebigs Ann. Chem. 123, 121 (1862).
- 2) R. J. Sundberg und R. B. Martin, Chem. Rev. 1974, 471.
- 3) N. Calderon, E. A. Ofstead und W. A. Judy,
Angew. Chem. 88, 433 (1976).
- 4) W. J. Baron, M. R. De Camp, M. E. Hendrick,
M. Jones, Jr., R. H. Levin und M. B. Sohn in
M. Jones, Jr. und R. A. Moss, Carbenes, Vol. I, S. 1
New York 1973.
- 5) G. W. Cowell und A. Ledwith, Quart. Rev. 24, 119 (1970).
- 6) R. H. Shapiro, Organic Reactions 23, 405 (1976).
- 7) L. Horner, W. Kirmse und H. Fernekes, Chem. Ber.
94, 279 (1961).
- 8) G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn und V. Dev
J. Amer. Chem. Soc. 90, 173 (1968).
- 9) A.M. Mansoor und I. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett.
1966, 1733
- 10) R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968).
- 11) G. W. Griffin, Angew. Chem. 83, 604 (1971).
- 12) G. W. Griffin und N. R. Bertoniere in M. Jones, Jr.
und R. A. Moss, Carbenes, Vol. I, S. 305, New York 1973
- 13) R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 83, 595 (1971).
- 14) E. O. Fischer, Angew. Chem. 86, 651 (1974).
- 15) E. O. Fischer, Pure and Appl. Chem. 24, 407 (1970).
- 16) W. Kirmse, Angew. Chem. 77, 1 (1965).
- 17) G. Köbrich, Angew. Chem. 84, 557 (1972).
- 18) W. M. Jones, M. E. Stove, E. E. Wells und E. W. Lester,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 1849 (1968).
- 19) P. J. Stang und M. G. Mangum, J. Amer. Chem. Soc.
97, 1459 (1975).
- 20) R. N. McDonald, R. N. Steppel und R. C. Cousins,
J. Org. Chem. 40, 1694 (1975).
- 21) M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett.
1969, 4659.
- 22) G. L. Closs und J. J. Coyle, J. Org. Chem. 31, 2759 (1966).
- 23) M. Saquet, C. R. Acad. Sci. Ser. C 275, 283 (1972).
- 24) H. Perst, Oxonium Ions in Organic Chemistry, S. 11,
Verlag Chemie, Weinheim 1971.

- 25) P. J. Garrat und M. V. Sargent in J. P. Snyder,
Nonbenzoid Aromatics, Vol. II, S. 207, Academic Press,
New York 1973.
- 26) R. W. Hoffmann und M. Reiffen, Chem. Ber. 109,
2565 (1976).
- 27) R. W. Hoffmann, B. Hagenbruch und D. M. Smith,
Chem. Ber. 110, (1977).
- 28) W. M. Jones, L. W. Christensen und E. E. Waali,
J. Amer. Chem. Soc. 94, 2118 (1972).
- 29) T. Mitsuhashi, Kagaku No Ryoiki, (Journal of Japanese
Chemistry, Tokyo) 29, 396 (1975) [C. A. 83, 205312 p
(1975)].
- 30) R. A. Olofson, W. R. Thompson und J. S. Michelman,
J. Amer. Chem. Soc. 81, 1865 (1964).
- 31) R. A. Olofson und J. S. Michelman, J. Org. Chem.
30, 1854 (1965).
- 32) R. A. Olofson und J. M. Landesberg, J. Amer. Chem.
Soc. 88, 4263 (1966).
- 33) R. A. Olofson, J. M. Landesberg, K. N. Hank und
J. S. Michelman, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4265 (1966).
- 34) R. A. Olofson, S. W. Walinsky, J. P. Marino und
J. L. Jernow, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6554 (1968).
- 35) H.-W. Wanzlick und H. J. Kleiner, Angew. Chem.
75, 1024 (1963).
- 36) H.-W. Wanzlick, H. J. Kleiner, I. Lasch, H. U. Földner
und H. Steinmaus, Liebigs Ann. Chem. 708, 155 (1967).
- 37) J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle
und C. Gaurat, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2857.
- 38) H. Quast und S. Hünig, Chem. Ber. 99, 2017 (1966).
- 39) G. Scherowsky, Chem. Ber. 107, 1092 (1974).
- 40) A. C. Rochat und R. A. Olofson, Tetrahedron Lett.
1969, 3377.
- 41) G. Scherowsky und J. Weiland, Liebigs Ann. Chem.
1974, 403.
- 42) R. Walentowski und H.-W. Wanzlick, Z. Naturforsch.
25b, 1421 (1970).

- 43) H. D. Hartzler, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1412 (1970).
- 44) T. Nakai und M. Okawara, J. C. S. Chem. Comm. 1970, 907.
- 45) R. Richter und H. Ulrich, J. Org. Chem. 36, 2005 (1971).
- 46) N. Wiberg und J. W. Buchler, Z. Naturforsch. 19b, 953 (1964).
- 47) K. Öfele, Angew. Chem. 81, 936 (1969).
- 48) K. Öfele und C. G. Kreiter, Chem. Ber. 105, 529 (1972).
- 49) J. Hocker und R. Merten, Chem. Ber. 108, 215 (1975).
- 50) D. M. Lemal, R. A. Lovald und K. I. Kawano, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2518 (1964).
- 51) J. A. Elvidge, J. R. Jones, C. O'Brien, E. A. Evans und H.-C. Sheppard, Adv. Heterocycl. Chem. 16, 1 (1974).
- 52) S. Kabuß und W. Tritschler, Synthesis 1971, 312.
- 53) M. Narita und C. U. Pittman, Jr., Synthesis 1976, 489.
- 54) Starke Basen sind erforderlich, da z. B. Amine zur Deprotonierung von 18 nicht mehr ausreichen: J. Hocker u. R. Merten, Liebigs Ann. Chem. 751, 145 (1971).
- 55) P. Caubère, Acc. Chem. Res. 7, 301 (1974).
- 56) C. A. Brown und A. Yamashita, J. Amer. Chem. Soc. 97, 891 (1975).
- 57) C. A. Brown, J. C. S. Chem. Commun. 1975, 222.
- 58) C. L. Liotta und H. P. Harris, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2250 (1974).
- 59) E. J. Panek und W. F. Carroll, Jr., 169. Amer. Chem. Soc. Meeting, ORGN 20 (1975).
- 60) D. E. Pearson und C. A. Buehler, Chem. Rev. 1974, 45.
- 61) B. M. Trost und R. F. Hammen, J. Amer. Chem. Soc. 95, 963 (1973).
- 62) C. A. Brown, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 680.
- 63) C. A. Brown, Synthesis 1974, 427.
- 64) I. Kuwajima, T. Sato, M. Arai und N. Minami, Tetrahedron Lett. 1976, 1817.
- 65) K. Steinbach, Dissertation, Marburg 1974.
- 66) C. A. Brown, J. Org. Chem. 39, 1324 (1974).
- 67) Die Verteilung der positiven Ladung auf das O- bzw. N-Atom dokumentiert sich im ¹H-NMR-Spektrum: Die Methoxyl- und N-Methyl-Signale sind gegenüber den

- normalen Werten um ca. 1 ppm zu tieferem Feld verschoben, wobei letztere infolge des Doppelbindungscharakters der C-N-Bindung als Dublett erscheinen.
- 68) vgl. H. Paulsen und R. Dammeyer, Chem. Ber. 106, 2324 (1973).
- 69) C. U. Pittman, Jr., T. B. Patterson und L. D. Kispert, J. Org. Chem. 38, 471 (1973).
- 70) H. Perst, Oxonium Ions in Organic Chemistry, S. 132, Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- 71) K. Steinbach, persönliche Mitteilung.
- 72) J. W. Scheeren, persönliche Mitteilung
- 73) J. Moreau und P. Caubère, Tetrahedron 27, 5741 (1971).
- 74) A. J. Chalk, J. Organomet. Chem. 21, 95 (1970).
- 75) R. G. R. Bacon und S. C. Rennison, J. Chem. Soc., Sect. C 1969, 312.
- 76) H. Meerwein in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 359, Thieme, Stuttgart, 1965.
- 77) H. Perst in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Bd. V, S. 1961, John Wiley & Sons, Inc., New York 1976.
- 78) W. Kantlehner und B. Franke, Chem. Berg. 104, 3711 (1971).
- 79) H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdat, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, Chem. Ber. 101, 41 (1968).
- 80) D. R. Hepburn und H. R. Hudson, J. Chem. Soc., Perkin I, 1976, 754.
- 81) D. H. Clemens, E. Y. Shropshire und W. D. Emmons, J. Org. Chem. 27, 3664 (1962)
- 82) R. F. Borch, Tetrahedron Lett. 1968, 61.
- 83) vgl. S. Hünig, Angew. Chem. 76, 400 (1964).
- 84) F. Klages, H. Meuresch und W. Steppich, Liebigs Ann. Chem. 592, 81 (1955); F. R. Jones und P. H. Plesch, Chem. Commun. 1969, 1231.
- 85) R. W. Hoffmann, K. Steinbach und B. Dittrich, Chem. Ber. 106, 2174 (1973).
- 86) R. W. Hoffmann und M. Reiffen, Chem. Ber. 110, 49 (1977).

- 87) A. Takamizawa, K. Hirai und S. Matsumoto,
Tetrahedron Lett. 1968, 4027.
- 88) H.-W. Wanzlick und B. Lachmann, zitiert bei
H.-J. Schönherr und H.-W. Wanzlick, Chem. Ber. 103,
1037 (1970).
- 89) M. Regitz, J. Hocker, W. Schössler, B. Weber und
A. Liedhegener, Liebigs Ann. Chem. 748, 1 (1971).
- 90) M. Reiffen und R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 110, 37 (1977).
- 91) H. Brederick, G. Simchen und E. Göknel,
Chem. Ber. 103, 236 (1970).
- 92) H. Brederick, G. Simchen und S. Rebsdats,
Chem. Ber. 101, 1863 (1968).
- 93) H. Brederick, G. Simchen und S. Rebsdats,
Chem. Ber. 101, 1872 (1968).
- 94) Diese Aktivierungsschwelle liegt erwartungsgemäß
zwischen der von Phenylimino-dithio-kohlensäure-
dimethylester (13.7 kcal) und Phenyliminomalonensäure-
dimethylester (18.9 kcal): F. Vögtle, A. Mannschreck
und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 708, 51 (1967);
H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron 26, 1805 (1970).
- 95) Dies wurde wohl auch in der Arbeitsgruppe Brederick
festgestellt, da sich in l.c. ⁹⁶⁾ die Angaben des ¹H-NMR-
Spektrums von 34 auf 100° C beziehen.
- 96) S. Rebsdats, Dissertation, Technische Universität
Stuttgart, 1967.
- 97) S: Lit. ²⁷⁾ dort weitere Literatur.
- 98) N. J. Turro, Accts. Chem. Res. 2, 25 (1969); vgl.
auch N. J. Turro, S. S. Edelson, J. R. Williams, T. R.
Darling und W. B. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 91,
2283 (1969).
- 99) F. D. Greene, J. C. Stowell und W. R. Bergmark, J. Org.
Chem. 34, 2254 (1969); H. Quast und E. Schmitt, Chem. Ber.
103, 1234 (1970); S. Sarel, J. T. Klug und A. Taube,
J. Org. Chem. 35, 1850 (1970).
- 100) R. W. Hoffmann und J. Schneider, Chem. Ber. 100, 3698 (1967).
- 101) R. N. McDonald in B. S. Thyagarajan, Mechanisms of
Molecular Migrations, Band 3, S. 67, Interscience,
New York 1971.

- 102) Ebensowenig entstand die von Bredereck als zentrale Zwischenstufe postulierte ^{92,93)} Verbindung $C_6H_5-NH-CS-C(OCH_3)_2N(CH_3)_2$.
- 103) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).
- 104) G. Simchen, H. Hoffmann und H. Bredereck, Chem. Ber. 101, 51 (1968).
- 105) J. M. Brown und B. D. Place, J. C.S. Chem. Commun. 1971, 533.
- 106) G. Simchen und W. Kantlehner, Tetrahedron 28, 3535 (1972); vgl. auch J. Hocker und R. Merten, Liebigs Ann. Chem. 751, 145 (1971).
- 107) G. Büchi, M. Cushman und H. Wuest, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5563 (1974).
- 108) vgl. R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron 21, 891 (1965); M. Begtrup, Acta. Chem. Scand. B 29, 141 (1975); V. A. Gubanov, I. M. Dogopol'ski und E. B. Brettske, Zhur. Org. Khim. 6, 185 (1970).
- 109) Für eine Dimerisierung von 23 zum elektronenreichen Olefin und dessen nachfolgender Spaltung mit Schwefel ¹¹⁰⁾ liegen keine Hinweise vor.
- 110) R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 754 (1968).
- 111) H. Bredereck, G. Simchen und G. Beck, Chem. Ber. 104, 3794 (1971).
- 112) F. W. Eastwood, K. J. Harrington, J. S. Josan und J. L. Pura, Tetrahedron Lett. 1970, 5223.
- 113) vgl. auch E. Schaumann, S. Sieveking und W. Walter, Chem. Ber. 107, 3589 (1974).
- 114) Die von Bredereck diskutierte Bildungsweise von 41 über eine Entstehung von $C_6H_5-NH-CS-OCH_3$ und dessen nachgewiesener Reaktion mit 29 zu 41 kann hier nicht zutreffend sein, da die Umsetzung von Phenylisothiocyanat mit Methanol zum Thiourethan unter den angewandten Bedingungen langsamer abläuft, als die Reaktion von 29 mit Phenylisothiocyanat zu 41 im geschlossenen System.

- 115) Mit dieser Annahme würde auch der Befund in Einklang stehen, daß p-Nitrophenylisothiocyanat auch im offenen System mit 29 zu 41 reagiert ⁹³⁾, da durch seine höhere Elektrophilie die Reaktion 44 → 47 relativ zu 44 → 23 beschleunigt wird.
- 116) H. Bredereck, G. Simchen und H. Hoffmann, Chem. Ber. 106, 3725 (1973).
- 117) H. Ulrich, B. Tucker, F. A. Stuber und A. A. Sayigh, J. Org. Chem. 33, 3928 (1968); E. Dyer, T. E. Majewski und J. D. Travis, ebenda 33, 3931 (1968).
- 118) R. H. DeWolfe, Synthesis 1974, 153.
- 119) J. E. Baldwin und J. A. Walker, Chem. Commun. 1972, 354.
- 120) vgl. H. Pommer und A. Nürrenbach, Pure Appl. Chem. 43, 527 (1975).
- 121) G. Andrews und D. A. Evans, Tetrahedron Lett. 1972, 5121.
- 122) vgl. S. Julia, C. Huynh und D. Michelot, Tetrahedron Lett. 1972, 3587; C. Huynh, S. Julia, R. Lorne und D. Michelot Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 4057; C. Huynh, V. Ratovelomanana und S. Julia, C. R. Acad. Sci. Ser. C, 280, 1232 (1975); L. Leger, M. Saquet und A. Thuillier, J. Organomet. Chem. 96, 313 (1975); L. N. Mander und J. V. Turner, J. Org. Chem. 38, 2915 (1973).
- 123) vgl. J. W. Scheeren, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 11 (1973).
- 124) N. Kreuzkamp, H. Meerwein und R. Stroh in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 690, Thieme, Stuttgart 1960; P. B. D. de la Mare in Molecular Rearrangements (P. de Mayo) Bd. 1, S. 27, Interscience, New York 1963.
- 125) H. Bredereck, F. Effenberger und H. J. Bredereck, Angew. Chem. 78, 984 (1966); H. Weingarten und W. A. White, J. Org. Chem. 31, 3427 (1966).
- 126) H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 78, 827 (1966).
- 127) S. G. McGeachin, Can. J. Chem. 47, 151 (1969).
- 128) P. Ashkenazi, S. Lupan, A. Schwarz und M. Cais, Tetrahedron Lett. 1969, 817.
- 129) vgl. S. Lupan, M. Kapon, M. Cais und F. H. Herbststein, Angew. Chem. 84, 1104 (1972).

- 130) W. M. Jones und C. Ennis, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6391 (1969).
- 131) T. Mukai, T. Nakazawa und K. Isobe, Tetrahedron Lett. 1968, 565.
- 132) T. T. Coburn und W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5218 (1974).
- 133) vgl. C. Mayor und C. Wentrup, J. Amer. Chem. Soc. 97, 7467 (1975).
- 134) P. Beresford, A. Ledwith und H. J. Woods, J. Chem. Soc. B 1970, 257.
- 135) Z. N. Parnes, M. E. Volpin und D. N. Kursanov, Tetrahedron Lett. 1960, 20.
- 136) E. Müller und H. Fricke, Liebigs Ann. Chem. 661, 38 (1963).
- 137) W. v. E. Doering und L. H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. 79, 352 (1957).
- 138) J. S. Veiga, Mol. Phys. 5, 63 (1962).
- 139) G. Winow, H.-J. Dauben, Jr., F. R. Hunter und W. V. Volland, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2823 (1969).
- 140) F. Pietra, Chem. Rev. 73, 293 (1973).
- 141) J. Kwiątek und J. K. Seyler, J. Organomet. Chem. 3, 421 (1965).
- 142) E. H. Bawn, C. Fritzsims und A. Ledwith, Proc. Chem. Soc. 1964, 391; A. Ledwith und M. Sambhi, Chem. Commun. 1965, 64.
- 143) G. Hvistendahl, K. Undheim und P. Györösi, Org. Mass. Spectrom. 7, 903 (1973).
- 144) A. Ledwith, J. Appl. Chem. 17, 344 (1967).
- 145) vgl. Z. N. Parnes, G. D. Mur und D. N. Kursanov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 159, 857 (1964).
- 146) A. P. ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, W. Renold und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 43, 457 (1960).
- 147) C. A. Brown, J. Org. Chem. 39, 3913 (1974).
- 148) H. A. Dugger und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 59, 747 (1976).
- 149) G. D. Kolomnikova und Z. N. Parnes, Russ. Chem. Rev. 36, 735 (1967).

- 150) T. Nozoe und K. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jap. 38, 665 (1965).
- 151) vgl. H. v. Brachel und R. Merten, Angew. Chem. 74, 872 (1962).
- 152) R. Hoffmann, R. Bissell und D. G. Farnum, J. Phys. Chem. 73, 1789 (1969).
- 153) D. G. Farnum und C. F. Wilcox, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5379 (1967); D. G. Farnum, A. Mostashari und A. Hagedorn; J. Org. Chem. 36, 698 (1971).
- 154) R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang und L. J. Altman, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5139 (1965).
- 155) D. T. Longone und D. M. Stehouwer, Tetrahedron Lett. 1970 1017.
- 156) N. C. Baird, J. Org. Chem. 40, 624 (1975).
- 157) R. Breslow, W. Bahary und W. Reinmuth, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1763 (1961).
- 158) K. Schreiner, W. Ahrens und A. Berndt, Angew. Chem. 87, 589 (1975).
- 159) T. Denzel und H. J. Bestmann, Tetrahedron Lett. 1969, 3817.
- 160) H. Perst, Oxonium Ions in Organic Chemistry, S. 149 Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- 161) O. Martensson und C. H. Warren, Acta Chem. Scand. 1970, 2745; O. Martensson, Acta Chem. Scand. 1970, 3417.
- 162) F. Arndt, E. Scholz und P. Nachtwey, Chem. Ber. 57, 1903 (1924); M. A.-F. Elkaschef und M. H. Nosseir, J. Chem. Soc. 1963, 4643.
- 163) K. Dimroth und K. H. Wolf in Newer Methods of Preparative Organic Chemistry (W. Foerst) Bd. 3, S. 369 u. 408, Academic Press, New York 1964.
- 164) A. T. Balaban, G. Mihai und C. D. Nenitzescu, Tetrahedron 18, 257 (1962).
- 165) vgl. I. Loof, Diplomarbeit, Marburg 1975.
- 166) H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Chem. Ber. 96, 1350 (1963).
- 167) R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 53. Aufl., C-303, Chemical Rubber Co., Cleveland 1972-73.

- 168) H. v. Hirsch, Chem. Ber. 100, 1289 (1967).
- 169) D. Duerr, H. Mueller und L. Ebner, Südafrikanisches Patent 67 05916 (12. 2. 1968) [C.A. 70, 47074 n (1969)].
- 170) O. Billeter, Ber. Deut. Chem. Ges. 26, 1681 (1893).
- 171) Z. Arnold und A. Holý, Collect. Czech. Chem. Commun. 27, 2886 (1962).
- 172) S. Shulman und J. Griepentrog, Microchem. J. 6, 179 (1962).
- 173) W. R. Smith, Amer. Chem. J. 16, 372 (1894).
- 174) H. L. Wheeler und G. K. Dustin, Amer. Chem. J. 24, 424 (1900).
- 175) F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 708, 51 (1967).
- 176) M. M. Delépine, Bull. Soc. Chim. Fr. 27, 807 (1902).
- 177) O. Billeter, Ber. Deut. Chem. Ges. 43, 1856 (1910).
- 178) J. Sandström, J. Phys. Chem. 71, 2318 (1967).
- 179) J. Myska, M. Smazik, A. Libicky, J. Stanek und J. Zemanek, Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 4411 (1968).
- 180) H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Chem. Ber. 98, 1078 (1965).
- 181) H. Bredereck, G. Simchen und H. U. Schenck, Chem. Ber. 101, 3058 (1968); H. Bredereck, F. Effenberger, Th. Brendle und H. Muffler, Chem. Ber. 101, 1885 (1968).
- 182) N. Wiberg, Angew. Chem. 80, 809 (1968).
- 183) N. Wiberg und J. W. Buchler, Chem. Ber. 96, 3223 (1963).
- 184) J. Voß, Liebigs Ann. Chem. 746, 92 (1971).
- 185) A. Mihailovski, US-Pat. 3,860,410 (14. Jan. 1975) [C.A. 82, P 170 449 p (1975)].
- 186) K. Conrow in Organic Synthesis (H. E. Baumgarten), Coll. Vol. 5, S. 1138, John Wiley and Sons, New York 1973.
- 187) A. P. ter Borg, R. van Helden und A. F. Bickel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 81, 177 (1962).
- 188) R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 53. Aufl. C-254, Chemical Rubber Co., Cleveland 1972-73.
- 189) Sadtler Standard Spectra, Nr. 118, Philadelphia 1965.
- 190) A. P. ter Borg, E. Razenberg, H. Klosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 85, 774 (1966).
- 191) D. J. Bertelli, T. G. Andrews, Jr., und P. O. Crews, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5286 (1969).

- 192) R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics,
53. Aufl. C-293, Chemical Rubber Co., Cleveland 1972-73.
- 193) A. P. ter Borg, H. Klosterziel und N. van Meurs,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 717 (1963).
- 194) P. Beresford und A. Ledwith, Chem. Commun. 1970, 15
- 195) H. Günter, Z. Naturforsch. 24b, 680 (1969).
- 196) K. H. Wolf, Dissertation, Marburg 1962.
- 197) H. W. Whitlock und N. A. Carlson, Tetrahedron 20,
2101 (1964).
- 198) S. V. Krivun u. S. V. Dul'skaya, Khim Geterotsikl
Soedin 1970, 1454 [C.A. 74, 53411u (1971)].
- 199) R. J. Light und C. R. Hauser, J. Org. Chem. 25, 538 (1960).
- 200) H. C. Smitherman und L. N. Ferguson, Tetrahedron 24,
923 (1968).

Lebenslauf

Am 22. Januar 1950 wurde ich als Sohn des Diplom-Ingenieurs Ernst A. Reiffen und seiner Ehefrau Rosemarie, geb. Momberg, in Kassel geboren.

Nach Besuch der Volksschule und des Wilhelm-Gymnasiums in Kassel legte ich dort im Juni 1968 im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig das Abitur ab.

Im Herbst 1968 begann ich an der Justus Liebig-Universität in Gießen mit dem Studium der Chemie. Nach bestandener Diplom-Chemiker-Vorprüfung wechselte ich im Herbst 1971 an die Philipps-Universität Marburg. Dort setzte ich das Chemiestudium fort und legte im Februar 1973 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Von Mai 1973 bis Juni 1974 fertigte ich unter Anleitung von Prof. Dr. R. W. Hoffmann meine Diplomarbeit an mit dem Thema "Untersuchung zur Bildungsweise und Selektivität von Dimethoxycarben". Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Dissertation in der Zeit von September 1974 bis Dezember 1976.

